

KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH GmbH

Institut für Festkörperforschung

**Magnetische Neutronenstreuexperimente
zum Relaxationsverhalten
von Zwischenvalenten
Seltenen-Erd-Verbindungen**

von

E. Holland-Moritz

Jül - Spez - 14

Juni 1978

ISSN 0343-7639

**Magnetische Neutronenstreuexperimente
zum Relaxationsverhalten
von Zwischenvallenten
Selteneu-Erd-Verbindungeu**

von

E. Holland-Moritz

D 38 (Diss. Uni. Köln)

ABSTRACT

Neutron scattering measurements with energy analysis were performed on the intermediate valence(IV) compounds CePd_3 , CeSn_3 , CeBe_{13} , CeCu_2Si_2 , TmSe , and YbCu_2Si_2 for different scattering angles. The isostructural diamagnetic compounds with Lanthanum or Yttrium, instead of the rare earth, were used as reference samples with no 4f-shell. The paramagnetic compounds with Terbium or Holmium were measured as reference systems with a stable 4f-shell.

The experimental results are:

- (a) Magnetic scattering which was consistent with a 4f-form-factor could clearly be detected for an IV-system.
- (b) The quasielastic magnetic scattering has an anomalously large line width (e.g. 20 meV for CePd_3 and 6 meV for YbCu_2Si_2), which is nearly temperature independent. Below a certain temperature T_{SF} the line width $\Gamma/2$ becomes larger than the thermal energy $k_{\text{B}}T$. Therefore it is now a fact that the anomalies in the static susceptibility of an IV-compound do not depend on some complicated magnetic structures or crystal-field singulets. Because of the anomalously large line width these anomalies must be due to a very fast relaxation process.
- (c) The quasielastic line width of the paramagnetic reference compound is about two orders of magnitude smaller than those of the IV-compounds.
- (d) The scattering intensities are in accordance with a broken valence.

These results are interpreted by a temperature independent quantummechanical valence-fluctuation.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurden magnetische diffuse Neutronenstreuexperimente mit Energieanalyse für verschiedene Streuwinkel an den zwischenvalenten, intermetallischen Seltenen-Erd-Verbindungen CePd_3 , CeSn_3 , CeBe_{13} , CeCu_2Si_2 , TmSe und YbCu_2Si_2 , an den isostrukturellen diamagnetischen Referenzverbindungen YPd_3 , LaSn_3 , YSn_3 , YBe_{13} , LaCu_2Si_2 , YCu_2Si_2 und YSe sowie an den "normalen" magnetischen Systemen TbPd_3 , HoSn_3 , TbBe_{13} und TbCu_2Si_2 durchgeführt.

Die Resultate dieser Experimente sind:

- (a) Es konnte eindeutig magnetische Streuung nachgewiesen werden, die mit einem lokalen $4f^n$ -Formfaktor konsistent ist.
- (b) Die quasielastische Energieverteilung der magnetischen Streuung hat die erwartete große Linienbreite (z.B. 20 meV für CePd_3 und 6 meV für YbCu_2Si_2). Diese Linienbreite ist nahezu temperaturunabhängig. Während die große Mehrzahl der Messungen wegen der technischen Vereinfachung im Energiegewinn ausgeführt wurden (hier geht die Streuintensität mit der Temperatur gegen null), wurde für YbCu_2Si_2 bei 5 K explizit eine Breite von ca. 6 meV im Energieverlust nachgewiesen.

Da die Linienbreite $\Gamma/2$ unterhalb einer gewissen Temperatur T_{SF} größer als die thermische Energie $k_B T$ wird, steht nunmehr fest, daß die vielfach beobachteten Anomalien in der statischen Suszeptibilität von IV-Systemen nicht auf eine komplizierte magnetische Ordnungsstruktur oder Kristallfeldsingulets zurückzuführen sind, sondern auf eine schnelle spontane Relaxation.

- (c) Dagegen sind die Linienbreiten der "normalen" magnetischen Systeme um fast zwei Größenordnungen kleiner und zeigen Korringa-ähnliches-Verhalten (d.h. $\Gamma/2 \rightarrow 0$ für $T \rightarrow 0$).
- (d) Für zwischenvalente Systeme entsprechen die Neutronenstreuintensitäten eindeutig einer gebrochenen Valenz.

Somit kann in dieser Arbeit zum ersten Male die Existenz einer quantenmechanischen Fluktuation, die bis zu tiefen Temperaturen nahezu temperaturunabhängig ist, nachgewiesen werden.

INHALTSVERZEICHNIS

EINLEITUNG	1
I CHARAKTERISIERUNG EINES IV-SYSTEMS	2
I.1 Eigenschaften normaler SE-Verbindungen	2
I.1.1 Statische Suszeptibilität	2
I.1.2 Relaxationsverhalten	3
I.1.3 Volumen der SE-Ionen	4
I.1.4 RKKY-Wechselwirkung	6
I.2 Eigenschaften eines IV-Systems	6
I.2.1 Statische Suszeptibilität	7
I.2.2 Volumen der SE-Ionen	7
I.2.3 Statische oder dynamische Mischung?	12
I.2.3.1 Suszeptibilität	12
I.2.3.2 Mössbauer-Experiment	13
I.2.3.3 Photoemissions-Spektren	16
I.2.3.4 Schlußfolgerungen	16
I.2.4 Theoretische Aspekte	17
I.2.4.1 Response eines hybridisierten Zweizustand-Systems	17
I.2.4.2 Konzept der Valenzfluktuation	18
I.2.5 Welcher experimentelle Nachweis der Valenzfluktuation ist möglich?	20
I.3 Ausblick auf das Neutronenexperiment	20
II NEUTRONENSTREUUNG	22
II.1 Grundlegende Bemerkungen	22
II.1.1 Kernstreuung	24
II.1.2 Magnetische Streuung	25
II.2 Wirkungsquerschnitt für magnetische Streuung	25
II.2.1 Doppelt differentieller Wirkungsquerschnitt	25
II.2.2 Magnetische Wechselwirkung	27
II.2.3 Doppelt differentieller Wirkungsquerschnitt für magnetische Streuung	29
II.3 Die Flugzeit-Methode (TOF)	34
II.3.1 Funktionsweise des Flugzeitspektrometers	34
II.3.2 Energie-Flugzeit-Zusammenhang	37
II.4 Korrekturen an Neutronenspektren	39
II.4.1 Bose-Faktor	39
II.4.2 Untergrundkorrektur	41
II.4.3 Absorptionskorrektur	42
II.4.4 Ansprechwahrscheinlichkeit des Detektors	44
II.5 Phononenkorrektur	45
II.6 Eichung auf absolute Wirkungsquerschnitte	46
II.7 Überlegungen zu Messungen von Energiespektren	46

III	DURCHFÜHRUNG DER EXPERIMENTE	48
III.1	Proben	48
III.1.1	Probenherstellung	48
III.1.1.1	RPd ₃ , RSn ₃ , RCu ₂ Si ₂	49
III.1.1.2	RSe	49
III.1.1.3	RBe ₁₃	50
III.1.2	Probencharakterisierung	50
III.1.2.1	RPd ₃	51
III.1.2.2	RSn ₃	51
III.1.2.3	RCu ₂ Si ₂	51
III.1.2.4	RSe	51
III.2	Neutronenstreuexperimente	53
III.2.1	Experimente am TOF-Spektrometer D7	53
III.2.2	Experimente am TOF-Spektrometer IN4	55
III.2.3	Diffraktometermessungen	55
III.3	Röntgendiffraktometrie	55
IV	RESULTATE	56
IV.1	RPd ₃	58
IV.1.1	Spektren	58
IV.1.2	Fits	62
IV.2	RSn ₃	63
IV.2.1	Spektren	63
IV.2.2	Fits	66
IV.3	RBe ₁₃	66
IV.3.1	Spektren	66
IV.3.2	Fits	66
IV.4	RCu ₂ Si ₂	69
IV.4.1	YbCu ₂ Si ₂	69
IV.4.2	CeCu ₂ Si ₂	77
IV.4.3	TbCu ₂ Si ₂	77
IV.5	RSe	78
IV.5.1	Spektren	78
IV.5.2	Fits	78
IV.5.3	Kernstreuung-Braggreflexe	83
IV.5.4	Ordnung	83
V	DISKUSSION	84
V.1	Nichtordnende zwischenvalente Systeme	84
V.1.1	Relaxationsverhalten	84
V.1.2	Streuintensitäten + magnetischer Wirkungs- querschnitt	88
V.1.3	Kristallfeldeffekte (CFE)	92
V.1.4	Neutronenstreudaten im Rahmen des VF-Modells	93
V.2	Ordnernde zwischenvalente Systeme — TmSe	93
V.2.1	Hochtemperaturverhalten	94
V.2.2	Tieftemperaturverhalten	94
V.2.2.1	Paramagnetischer Bereich	94
V.2.2.2	Antiferromagnetischer Bereich	97
V.2.3	Zusammenfassendes Bild für TmSe	97
	Literaturnachweis	99

EINLEITUNG

Für bestimmte Seltene Erd-(SE-)-Verbindungen bzw. Legierungen - insbesondere mit Cer, Samarium, Europium, Thulium und Ytterbium - lassen sich mehr oder weniger scharfe elektronische Phasenübergänge (ohne kristallographische Strukturänderung) beobachten. Die entsprechenden Linien begrenzen in den zweidimensionalen Phasendiagrammen mit den Parametern Druck gegen Temperatur, Druck gegen Volumen /1/, SE-Konzentration gegen Temperatur, SE-Konzentration gegen Volumen /2/ oder Temperatur gegen Magnetfeld, bestimmte Phasengebiete, in denen die SE-Valenz (bzw. die Besetzung der 4f-Schale) nicht ganzzahlig, sondern gebrochen ist. Solche Phasen bezeichnet man als zwischenvalente (ZV) oder intermediate valence (IV) Phasen. In der IV-Phase zeigen diese Substanzen viele drastische Anomalien in der Suszeptibilität /3/, den Transporteigenschaften, der spezifischen Wärme /4/, der thermischen Ausdehnung, den Photoemissions- /5/, den Röntgen-, den optischen Absorptions- und den Mössbauerspektren /6/. Der gemeinsame Grund für diese Anomalien liegt in der Delokalisierung der offenen (teilweise besetzten) 4f-Schale des SE-Ions. Ähnliche Effekte lassen sich auch bei den Aktiniden /7/ und den Übergangselementen feststellen; jedoch sind die Anomalien schwächer als bei den SE, da letztere an der Fermikante ein 4f-Band haben, das sehr schmal ist im Vergleich zur Breite der 5f- und d-Bänder.

Das Valenzfluktuationsmodell (VF) oder interconfiguration-fluctuation (ICF)-model ist ein Versuch, diese Anomalien parametrisch zu erfassen. Es geht von der Annahme aus, daß jedes SE-Ion in der IV-Phase zwischen zwei ganzzahligen Valenzen in der Zeit hin und her fluktuiert. Anwendungen dieser Idee auf Messungen von $\chi(T)$ führen zu einer Fluktuationszeit von etwa 10^{-13} sec./8/ Dies entspricht etwa der Meßzeit bei einem Neutronenstreuexperiment. Daher schienen Neutronenstreuexperimente besonders geeignet, Information über die Dynamik in einem IV-System zu erhalten.

In dieser Arbeit soll über Ergebnisse von inelastischen und elastischen Neutronenstreuexperimenten an zwischenvalenten SE-Verbindungen berichtet werden.

I CHARAKTERISIERUNG EINES IV-SYSTEMS

I.1 Eigenschaften normaler SE-Verbindungen /9/

I.1.1 Statische Suszeptibilität

Für normale SE-Verbindungen (ganzzahlige Besetzung der 4f-Schale) genügt die statische Suszeptibilität dem Curie-Weiss-Gesetz weit oberhalb der magnetischen Ordnungstemperatur T_c ($T \gg T_c$) bzw. bei thermischen Energien weit oberhalb der Kristallfeldenergie E_{CF} ($k_B T \gg E_{CF}$). Die experimentell ermittelte Curie-Konstante ist in recht guter Übereinstimmung mit Werten für den Gesamtdrehimpuls J_n und dem Landé-Faktor g_J , die sich mittels der Hund'schen Regeln für den Grundzustand einer n-fach besetzten 4f-Schale berechnen lassen. Hierbei ist n ganzzahlig ($n = 1 \pm 1, \dots, n = 13 \pm 1$ zwischen Cer und Ytterbium).

Abweichungen vom Curie-Weiss-Gesetz werden dann beobachtet, wenn die Energiedifferenz zwischen dem Hund'schen Grundzustand und dem ersten angeregten Zustand eines gegebenen L-S-Multipletts in der Größenordnung der thermischen Energie ist oder wenn der Hund'sche Grundzustand ein Singulett ist ($4f^6$). Dann treten die wohlbekannten Van-Vleck-Anomalien auf, wie z.B. bei Samarium und Europium. Das Auftreten dieser Van-Vleck-Anomalien in SE-Metallen ist ähnlich wie die Beobachtung der Hund'schen-Curie-Konstante ein Hinweis auf die ganzzahlige Besetzung der 4f-Schale in normalen SE-Metallen, da n innerhalb eines L-S-Multipletts denselben Wert behält.

Ein dritter Hinweis für normalerweise ganzzahlige Besetzung ist das häufig beobachtete Auftreten von Kristallfeldeffekten an SE-Ionen in Metallen. Diese lassen sich allein aus der Symmetrie der lokalen Umgebung und der Struktur des Hund'schen Grundzustandes einer einzigen Konfiguration $4f^n$ erklären.

Ein vierter und besonders deutlicher Hinweis auf die normalerweise ganzzahlige Besetzung der 4f-Schale in Metallen ist die Linienbreite in EPR-Spektren von SE-Verunreinigungen in metallischen Matrizen /10/, kombiniert mit der Temperaturabhängigkeit der statischen Suszeptibilität. Während letztere in allen Details

erklärbar ist mit Hund'schen Regeln, Brillouinfunktion und gegebenenfalls schwacher Kristallfelddaufspaltung, wird erstere mit fallender Temperatur so klein, daß man mit Sicherheit von einer Lebensdauer von 10^{-9} sec und mehr der betreffenden ionischen Zeemanniveaus sprechen kann. Dies steht in scharfem Gegensatz zu nichtmagnetischen 3d-Verunreinigungen, deren Zeemanniveaus häufig auf mehr als 0.1 eV verbreitert werden. SE-Ionen, die in erster Näherung eine ganzzahlige Anzahl lokalisierter Elektronen in der 4f-Schale zu haben scheinen, bezeichnet man als SE-Ionen mit stabiler Schale.

I.1.2 Relaxationsverhalten

Wechselwirkungen von stabilen offenen 4f-Schalen mit der metallischen Matrix werden im wesentlichen durch die Coulombwechselwirkung mit den Leitungselektronen vermittelt und zwar zunächst getrennt durch direkte Coulombwechselwirkung und durch die Austauschwechselwirkung zwischen den Spin Freiheitsgraden von 4f- und Leitungselektronen. Beide können aber auch noch zusätzlich miteinander verkoppelt sein wegen der starken Spin-Bahn-Kopplung der 4f-Elektronenspins mit ihrem gemeinsamen Bahndrehimpuls. Leitungselektronen wechselwirken nun einerseits mit den 4f-Schalen, andererseits mit dem Gitter; sie sind also im Stande, Energie und Drehimpuls zwischen 4f-Schalen untereinander oder 4f-Schalen und Gitter auszutauschen. Dabei muß das Pauliprinzip beachtet werden, d.h. bei Übergängen müssen unbesetzte Elektronenzustände energetisch erreichbar sein. Bei Energie- und Drehimpulsaustausch zwischen 4f-Schalen und Gitter durch die Leitungselektronen spielt daher die thermische Aufweichung der Fermikante eine besondere Rolle. Dies führt zur Korringa-Relaxationsrate für 4f-Zeemanniveaus stabiler Schalen. Die Breite der Verschmierung der Fermikante beträgt $k_B T$. Störungsrechnung erster Ordnung ergibt die Korringa-Relation [11]:

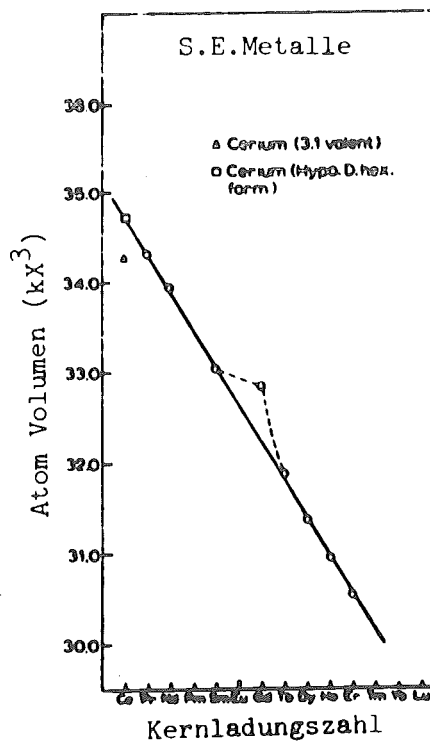
$$\Gamma/2 = \hbar/\tau = \pi \cdot N^2(E_F) \cdot \langle J^2(q) \rangle \cdot k_B T \quad (I.1)$$

wobei $N(E_F)$ die Zustandsdichte an der Fermikante und $J(q)$ das Austauschintegral ist. Nach Glg. (I.1) nimmt die Relaxationsrate

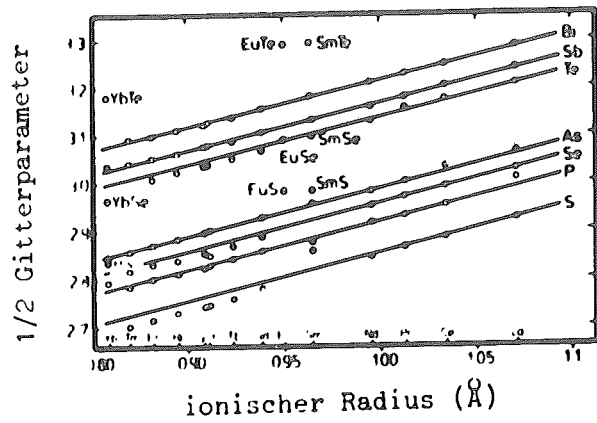
$1/\tau$ linear mit fallender Temperatur ab. Der Vorfaktor vor $k_B T$ ist sehr klein gegen eins, d.h. die thermische Verbreiterung der 4f-Zeemanniveaus ist normalerweise sehr klein gegen $k_B T$. Dieses Korringa-Verhalten wird in inelastischer, diffuser Neutronenstreuung und in EPR-Experimenten beobachtet.

I.1.3 Volumen der SE-Ionen

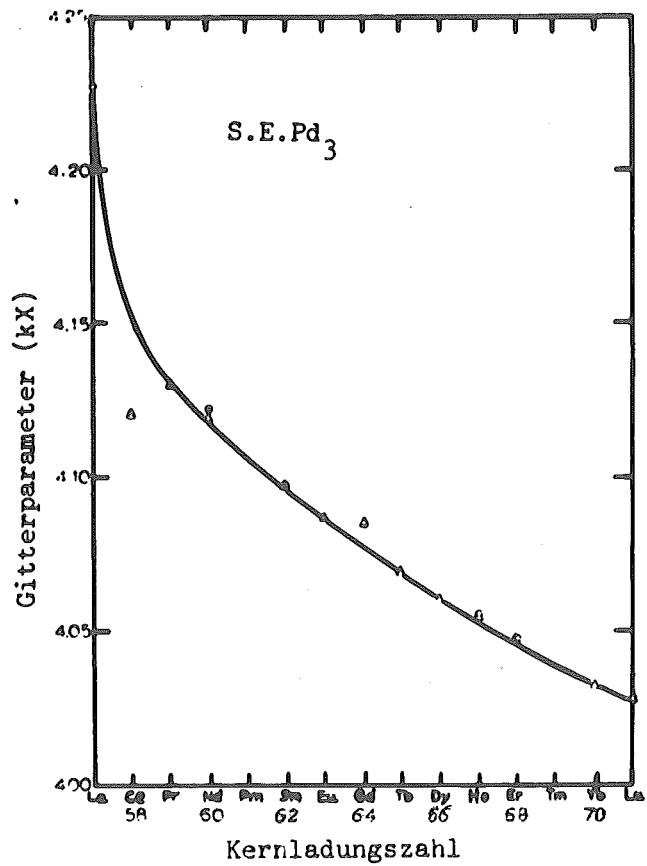
Ein weiteres Charakteristikum von Metallen mit SE ist die Existenz eines festen ionischen Radius, der offenbar hauptsächlich von der Valenz, also der Anzahl n der 4f-Elektronen und der Koordinationszahl abhängt, aber kaum von der Bandstruktur. Die Valenz ist hier definiert als $V_{4f} = Z - 54 - n$, wobei Z die Kernladungszahl ist. In Fig. 1a /12/ sind die Atomvolumina für die dreiwertigen SE-Ionen gegen die Kernladungszahl aufgetragen. Der Grund für die Existenz eines definierten ionischen Volumens auch in Metallen ist die geringere räumliche Ausdehnung der 4f-Schale relativ zur 5d-6s-Schale und die damit verbundenen Besonderheiten der elektronischen Abschirmwirkung auf die 5d-6s-Elektronen. Die 6s- und 5d-Schale des SE-Ions hat einen um etwa einen Faktor 10 größeren Radius als die 4f-Schale, d.h. die Ausdehnung des SE-Ions wird primär durch die Ausdehnung der 6s- und 5d-Schale bestimmt. Diese wird sekundär durch die Anzahl der 4f-Elektronen beeinflusst. Fügt man ein Elektron auf der innen liegenden 4f-Schale hinzu, so werden die außen liegenden 6s- und 5d-Elektronen stärker von dem Coulombpotential des Kerns abgeschirmt. Zuvor spürten diese äußeren Elektronen die Ladung von Z' Protonen. Durch das zusätzliche 4f-Elektron wirkt nur noch das Coulombpotential von etwa $Z' - 1$ Protonen auf die 6s- und 5d-Elektronen. Das hat eine Expansion des Ions zur Folge. Entsprechend führt die Wegnahme eines 4f-Elektrons zu einer Kontraktion des Ions. In Fig. 1b /13/ sind die Gitterparameter für verschiedene SE-Monochalkogenide gegen die Radien der SE-Ionen aufgetragen. In den meisten dieser Verbindungen haben die SE-Ionen stabile Schalen, und sie sind entweder zwei- oder dreiwertig.



a



b



c

FIGUR 1 :

- (a) Atom-Volumina der SE-Ionen im Metall gegen die Kernladungszahl Z aufgetragen /12/
- (b) Gitterparameter der SE-Monochalkogenide und der SE-Monopinik-tide in Abhängigkeit der empirischen ionischen Radien /13/
○ dreiwertige SE-Ionen
● zweiwertige SE-Ionen
- (c) Gitterparameter der kubischen SE-Pd₃-Verbindungen in Abhän-gigkeit der Kernladungszahl Z /19/

I.1.4 RKKY-Wechselwirkung

Die 4f-Schale wechselwirkt bekanntlich mit den Leitungselektronen, jedoch führt dies im allgemeinen zu keiner beobachtbaren Mischung zwischen Leitungselektronen und 4f-Elektronen, sondern nur zu einer radialen Phasenverschiebung der Wellenfunktionen der Leitungselektronen. Die Wechselwirkungsenergie durch Überlapp zwischen Leitungs- und 4f-Elektronenwellenfunktionen liegt zwischen 0.1 und 0.2 eV [14]. Es ist daher bemerkenswert, daß trotz einer solch starken Wechselwirkung keine Mischung beobachtbar ist. Der Grund für die fehlende Mischung liegt in der sehr grossen Korrelationsenergie der lokalen 4f-Elektronen untereinander.

I.2 Eigenschaften eines IV-Systems

Es sei E_n die Energie einer Gitterzelle, die ein mit n 4f-Elektronen besetztes SE-Ion enthält. In manchen SE-Systemen liegen die Energien E_n und E_{n-1} sehr dicht zusammen, so daß durch äußere Einflüsse ein Valenz-Phasenübergang induziert werden kann, z.B. durch:

- (a) Druckänderung
typisches Beispiel: SE-Monochalkogenide /15/
- (b) Gitterdruck durch Zulegieren von Fremdatomen
typisches Beispiel: Ce Th_x /16/
- (c) Temperaturänderung
typisches Beispiel: $\alpha \rightarrow \gamma$ Übergang im Cer /17/.

Es ist anschaulich direkt einsichtig, daß mit zunehmendem Druck oder fallender Temperatur das SE-Ion weniger Platz zur Verfügung hat. Es wird in diesem Falle zunehmend den Zustand mit der Energie $E_{n=1}$ bevorzugen, da in diesem das SE-Ion wegen der geringeren Abschirmung der 4f-Schale ein geringeres Volumen beansprucht. Ähnlich verhält es sich bei Legierungen. Legiert man Atome mit kleinerem Volumen hinzu, so entspricht dies einem Zusammenziehen des Systems bzw. einem größeren mittleren Druck auf die SE-Ionen.

Die Beobachtung zeigt, daß der Übergang von einer Phase ganzzahliger Valenz sich nicht in einem Sprung zur Phase nächsthöheren

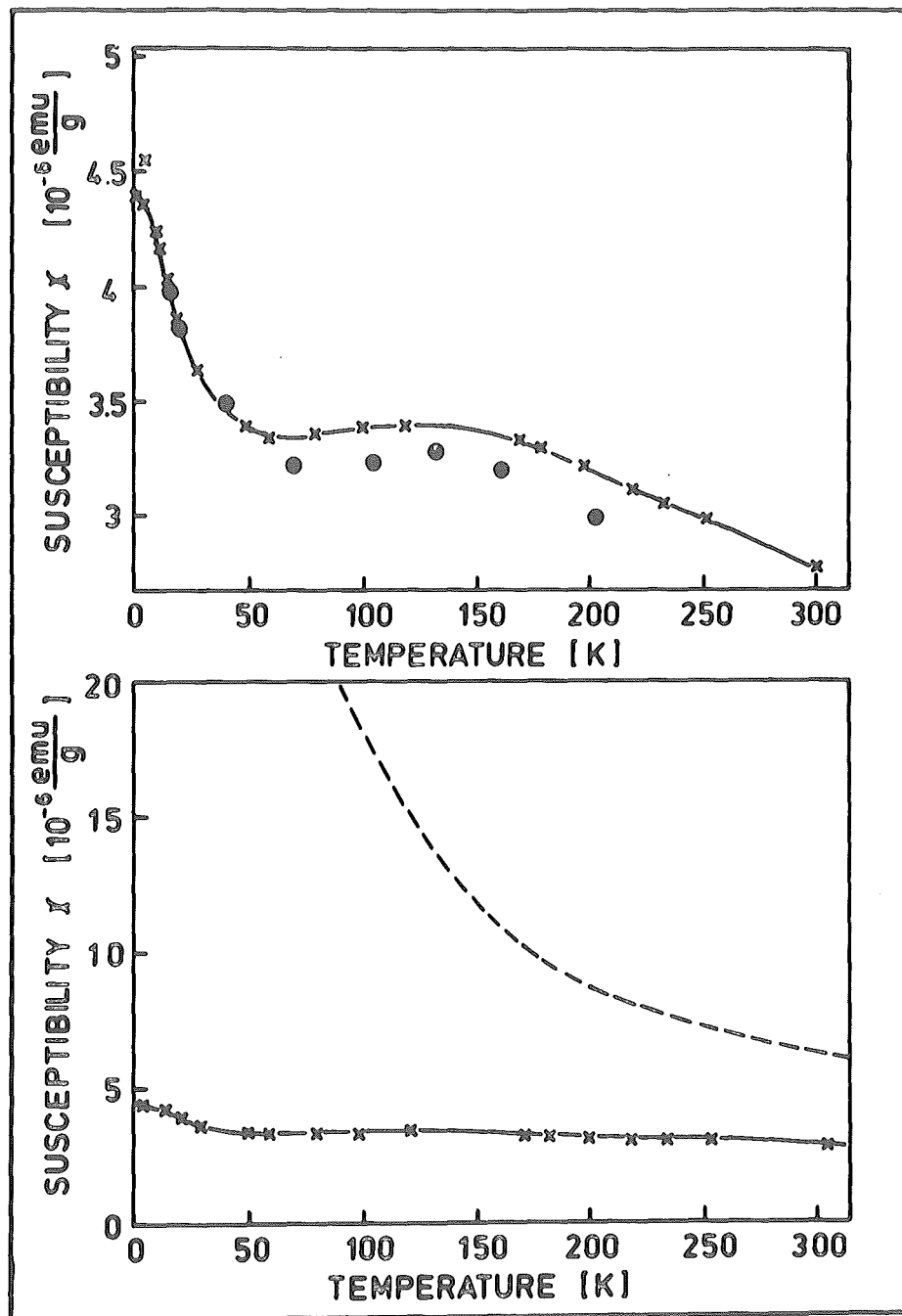
ganzzahligen Valenz vollzieht; statt dessen beobachtet man entweder sprunghafte oder kontinuierliche Übergänge aus der Phase mit n 4f-Elektronen in eine Phase gemischter Valenz. Diese IV-Phase wird charakterisiert durch den Mischungsparameter x nach $\bar{n} = x \cdot n + (1-x) \cdot (n-1)$. Erst nach endlichem Intervall der relevanten Parameter erhält man schließlich den Übergang in die nächsthöhere Valenz $n-1$. Die IV-Phase ist also eine Phase, in der sich \bar{n} mehr oder weniger kontinuierlich zwischen n und $n-1$ verändert. Sie wird begrenzt durch zwei Phasen ganzer Valenz, n und $n-1$, in denen E_n bzw. E_{n-1} Eigenwerte der Energie im Grundzustand sind. Im größeren Rahmen des Zwischenvalenzproblems nehmen die Vorgänge an den Phasengrenzen eine ebenso wichtige Stellung ein wie die IV-Phase selbst. In dieser Arbeit soll jedoch die reine IV-Phase im Vordergrund stehen. In ihr sind weder E_n noch E_{n-1} Eigenzustände des Grundzustandes, sondern der Grundzustand muß eine komplizierte Mischung aus den beiden benachbarten Zuständen sein. Dies hat für viele physikalische Meßgrößen Konsequenzen zur Folge, die an speziellen Beispielen aufgeführt werden sollen.

I.2.1 Statische Suszeptibilität

In Fig. 2 ist das Temperaturverhalten der statischen Suszeptibilität für das IV-System CePd_3 dargestellt. Die Suszeptibilität zeigt kein Curie-Weiss-Verhalten, sie ist nur schwach von der Temperatur abhängig und durchläuft bei einer charakteristischen Temperatur $T \approx 120$ K ein flaches Maximum. Dieses Verhalten ist typisch für ein IV-System. Der absolute Wert liegt 5-mal höher als der schwache Paramagnetismus, der für vierwertiges Cer in CePd_3 zu erwarten ist /18/; er erreicht aber andererseits bei weitem nicht den Wert, der für die Curie Suszeptibilität eines stabilen 4f-Elektrons erwartet wird. Das weist darauf hin, daß die Besetzungszahl der 4f-Schale nicht ganzzahlig ist, konkret für CePd_3 zwischen 0 und 1 liegt.

I.2.2 Volumen der SE-Ionen

In Fig. 1c /19/ sind die Gitterparameter der SE-Ionen in Abhängigkeit der Kernladungszahl für die SE- Pd_3 -Verbindungen aufgetragen.



FIGUR 2

Temperaturabhängigkeit der statischen Suszeptibilität von CePd_3

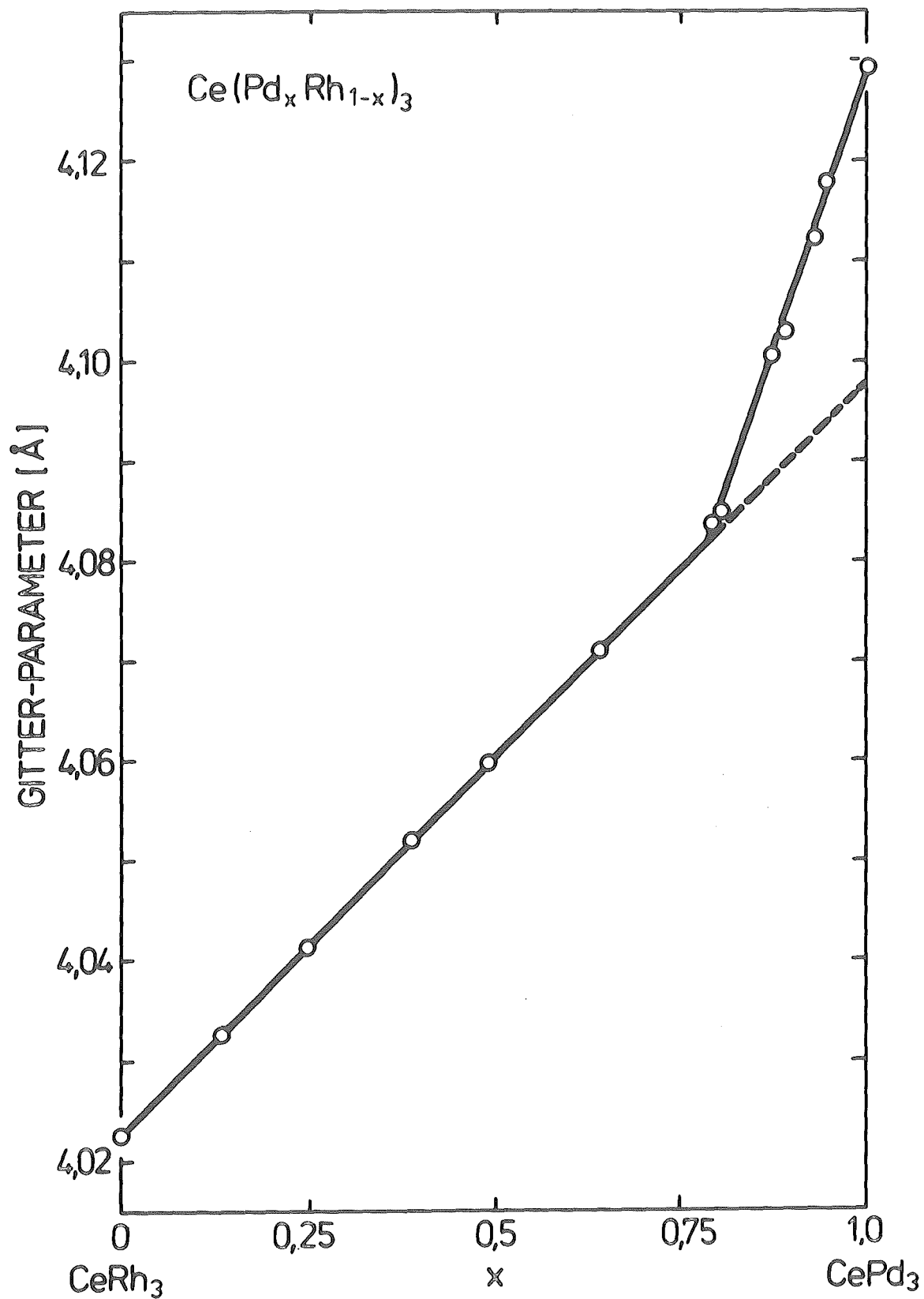
- × W.Schlabitx, Universität Köln
- W.E.Gardener et al. /3a/
- theoretisch berechnete Curie Suszeptibilität, wenn das Cer im CePd_3 dreiwertig ist.

Es ergibt sich eine monoton fallende Kurve, von der nur CePd_3 abweicht. Alle diese Systeme sind "normale" SE-Verbindungen mit der Valenz $V_{4f} = 3$ mit Ausnahme von CePd_3 , das ein typisches zwischenvaleantes System ist. Hier ist das Volumen des Cer-Ions kleiner als aus der regelmäßigen Anordnung der übrigen dreiwertigen SE-Ionen erwartet würde; kleiner heißt weniger als ein 4f-Elektron in der 4f-Schale. Betrachtet man andererseits eine $\text{Ce}(\text{Rh}_{1-x}\text{Pd}_x)_3$ -Legierung, in der bis zu $x = 0.79$ das Cer-Ion vierwertig ist, so kann man durch Extrapolation ein Volumen für ein vierwertiges Cer-Ion im CePd_3 bestimmen (Fig. 3 /18/), der niedriger liegt als der reale Wert für CePd_3 . Aus der Volumenbetrachtung folgt also für CePd_3 - in Übereinstimmung mit dem Ergebnis aus der statischen Suszeptibilität - eine nicht ganzzahlige Besetzung der 4f-Schale zwischen 0 und 1, nämlich $\bar{n} = 0.55$ bei $T = 300$ K.

Im allgemeinen werden die Volumina der Ionen durch Gitterparametermessungen (Röntgendiffraktometrie) bestimmt. In erster Näherung läßt sich die Besetzungszahl $\bar{n}(T)$ durch Interpolation berechnen.

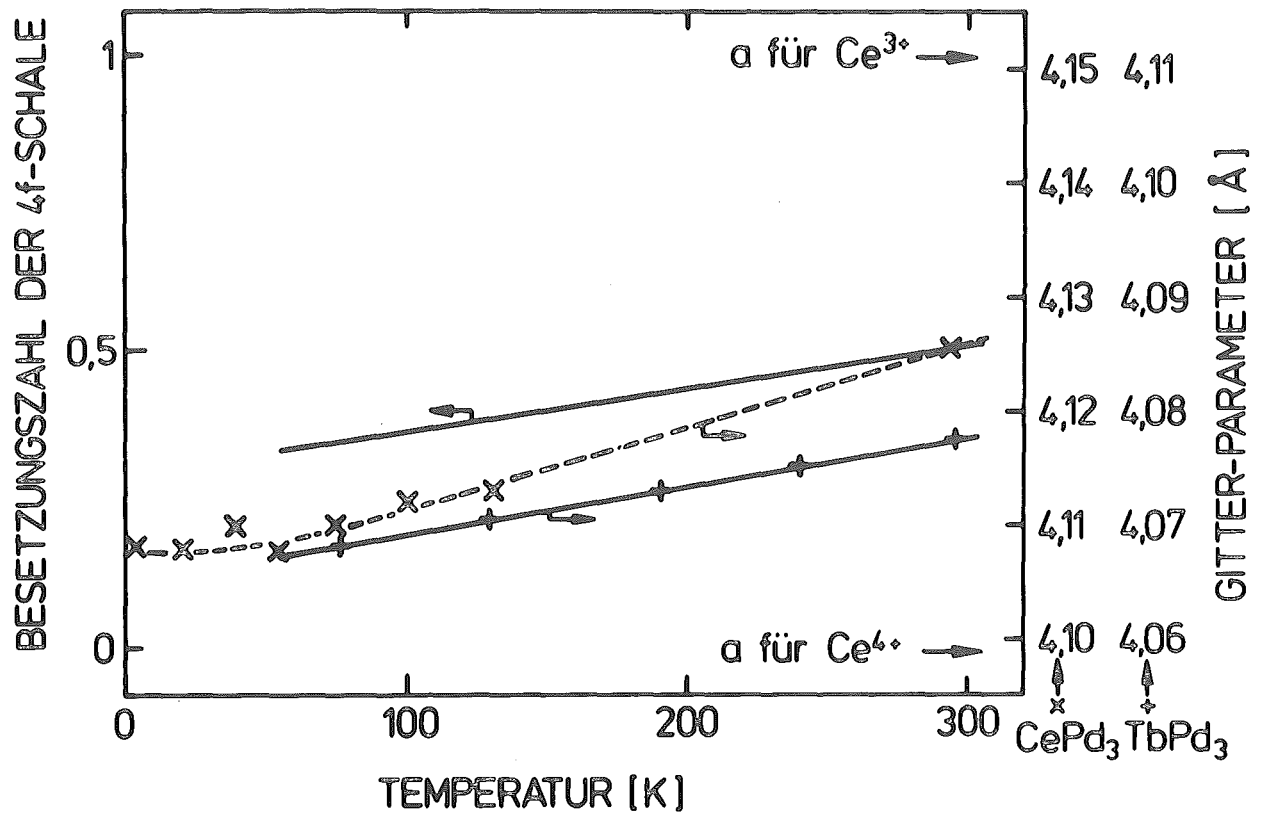
$$a(T) = a_n(T) \cdot (\bar{n}(T) - (n-1)) + a_{n-1}(T) \cdot (n - \bar{n}(T)) \quad (\text{I.2})$$

In Fig. 4 sind die temperaturabhängigen Gitterparameter von CePd_3 /20/ und TbPd_3 aufgetragen. Auffallend ist die stärkere Temperaturabhängigkeit des Gitterparameters von CePd_3 gegenüber der von TbPd_3 . Dieses Ergebnis stimmt mit Messungen von I.R. Harris und M. Norman /18/ an CePd_3 und NdPd_3 überein. Der Gitterparameter der eigenen CePd_3 -Probe war bei $T = 300$ K mit $a = 4.123$ Å geringfügig kleiner als der Wert $a = 4.138$ Å für die CePd_3 -Probe, die Harris und Norman zur Verfügung stand. In der Steigung stimmen beide Proben miteinander überein. Ebenso waren die Steigungen für die "normalen" Systeme NdPd_3 und TbPd_3 identisch. Die stärkere Steigung für CePd_3 kann als eine charakteristische Eigenschaft eines IV-Systems angesehen werden: Mit fallender Temperatur fällt die Besetzungszahl $\bar{n}(T)$. Man kann somit mit Glg. (I.2) und den verschiedenen Temperaturabhängigkeiten für ein "normales" und ein IV-System die Temperaturabhängigkeit der nicht ganzzahligen Besetzungszahl $\bar{n}(T)$ bestimmen.



FIGUR 3 :

Gitterkonstante für die Legierung $\text{Ce}(\text{Pd}_x\text{Rh}_{1-x})_3$ in Abhängigkeit der Palladiumkonzentration x . Das Cer-Ion ist für $x < 0.79$ vierwertig./18/



FIGUR 4

Temperaturabhängigkeit der Gitterparameter von CePd_3 /20/ und TbPd_3 (eigene Werte) ; ferner die daraus resultierende Temperaturabhängigkeit der Besetzungszahl \bar{n} der 4f-Schale

I.2.3 Statische oder dynamische Mischung?

Die oben aufgeführten Beobachtungen an IV-Systemen können zunächst durch zwei Thesen gedeutet werden:

- (a) Eine statische räumliche Mischung von Ionen mit benachbarter ganzzahliger Valenz. Ein Wechsel der Valenz an einem gegebenen Gitterplatz kann nur durch thermische oder andere äußere Anregungen induziert werden, nicht aber durch innere Prozesse.
- (b) Ein innerer Prozeß - z.B. Wechselwirkung zwischen Leitungs- und 4f-Elektronen - bewirkt einen ständigen schnellen zeitlichen Wechsel der Valenz am Gitterplatz jedes SE-Ions; das bedeutet identisches Verhalten aller Ionen im Zeitmittel. Dieses dynamische Verhalten bezeichnet man als Valenzfluktuation.

I.2.3.1 Suszeptibilität

Bei einer statischen Mischung sollte man bei hoher Temperatur ein Curie-Weiss-Verhalten erwarten, allerdings mit einer Curie-Konstanten, deren Wert zwischen denen der beiden reinen Valenzzustände liegt. Bei genügend tiefen Temperaturen sollte dann magnetische Ordnung auftreten analog zum Spinglas. Ersteres wird beobachtet, letzteres aber nicht (Fig. 2); statt dessen ist $\chi(T)$ bei tiefen Temperaturen nahezu unabhängig von der Temperatur. Zur Erklärung haben B. Sales und D. Wohlleben /21/ das phenomenologische Interkonfiguration-Fluktuations-Modell formuliert, das für Suszeptibilität und Valenz folgende Ausdrücke liefert:

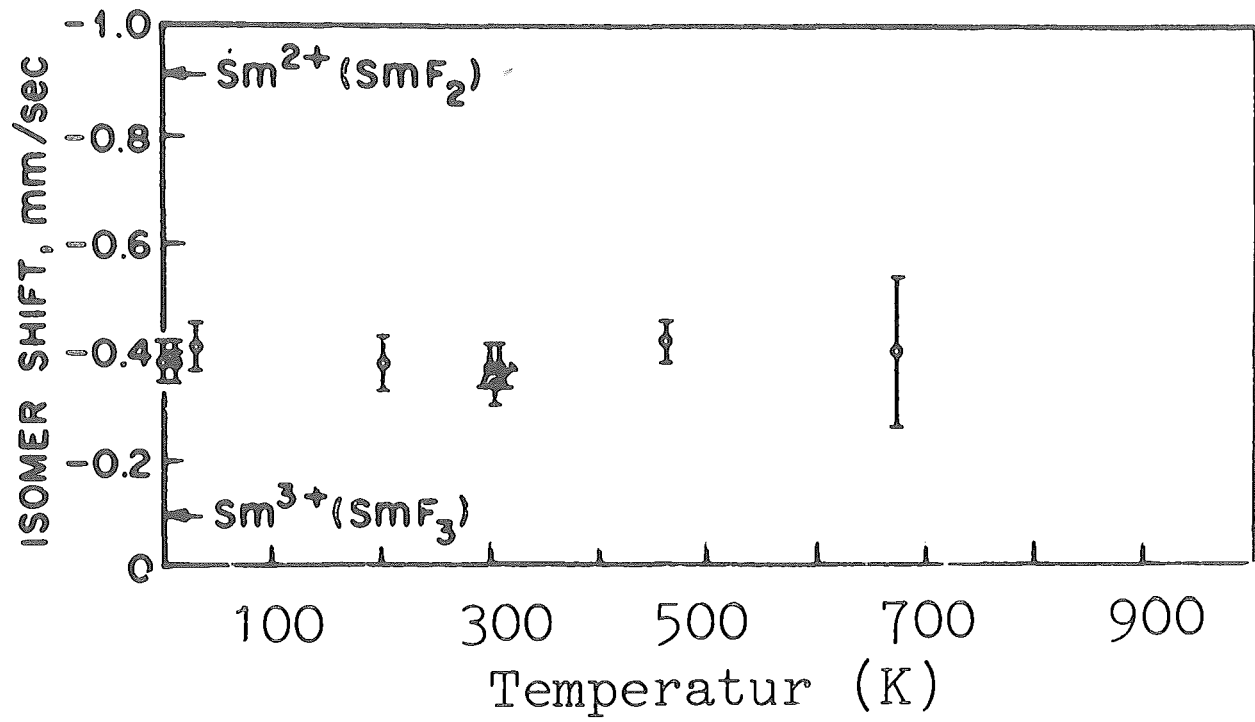
$$\chi(T) = \sum_{m=n-1}^n (1 - |m - \bar{n}(T)|) \cdot \frac{N \cdot g_j^2 \cdot J_m(J_m+1) \cdot \mu_B^2}{3k_B(T+T_{SF})} \quad (I.3)$$

$$\bar{n}(T) = \frac{2J_n+1}{2J_n+1 + (2J_{n-1}+1) e^{-E_{exc}/k_B(T+T_{SF})}} \quad (I.4)$$

Hierbei ist die Suszeptibilität nur von zwei Parametern abhängig, nämlich von der Separationsenergie zwischen den zwei benachbarten Zuständen $E_{\text{exc}} = E_n - E_{n-1}$ und der sogenannten Fluktuationstemperatur T_{SF} . Letztere wird in den folgenden Überlegungen von großer Bedeutung sein; denn sie ist ein direktes Maß für die Fluktuationszeit τ_{SF} . Dieses dynamische Modell ist sicherlich zu einfach, z.B. ist eine Temperaturabhängigkeit von T_{SF} und E_{exc} nicht in dieses Modell einbezogen worden; dennoch ist es für eine erste Abschätzung von T_{SF} sehr nützlich. Wendet man dieses Modell auf das Temperaturverhalten der Suszeptibilität verschiedener IV-Systeme an, so erhält man für alle diese Systeme Fluktuationstemperaturen, die in der Größenordnung von 100 K liegen. Das entspricht einer Relaxationszeit $\tau \approx 10^{-13}$ sec. In den folgenden Ausführungen soll nicht die Energieskala, sondern die anschaulichere Zeitskala verwendet werden.

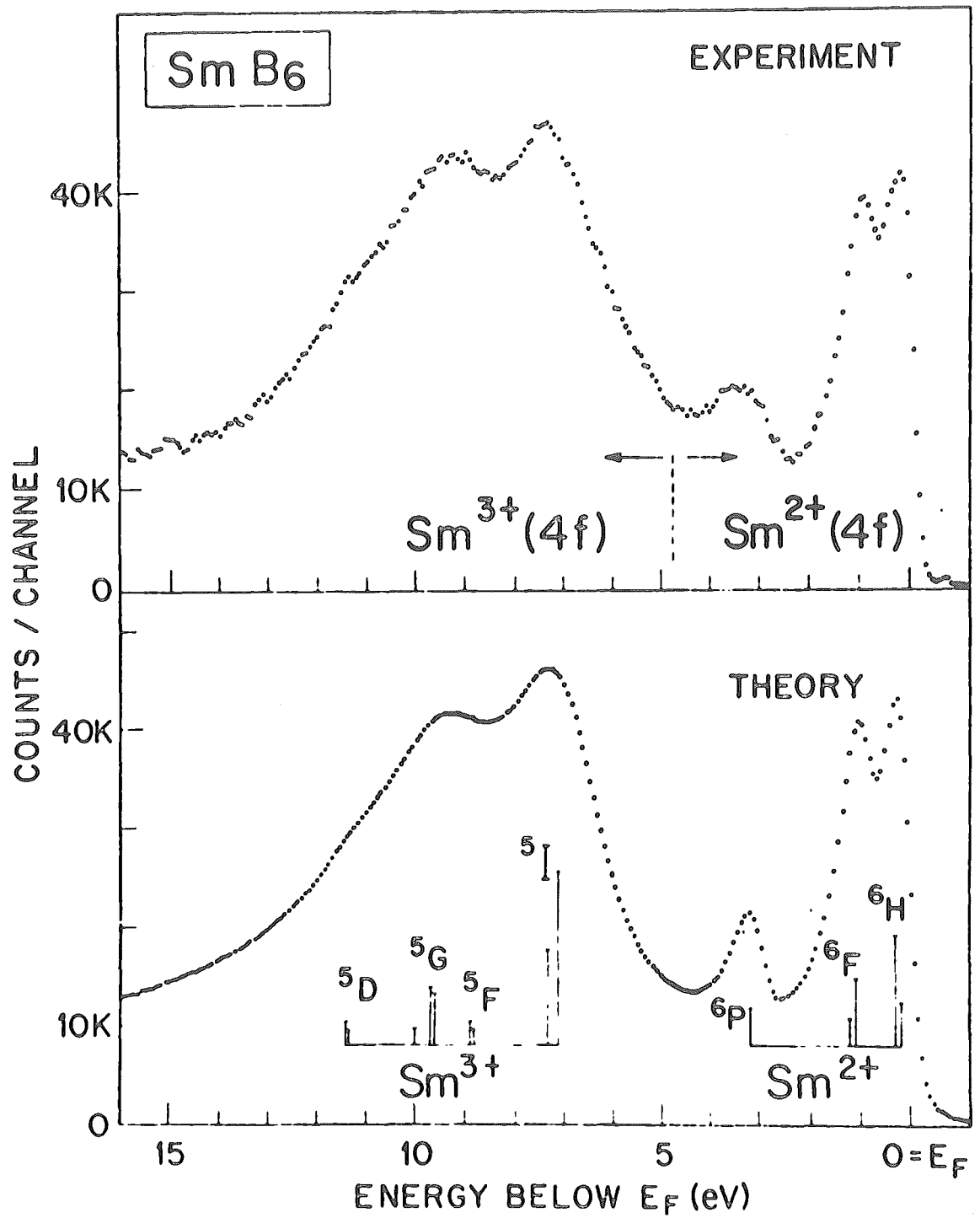
I.2.3.2 Mössbauer-Experimente

Die Isomerenverschiebung von SE-Mössbauerkernen ist eine empfindliche Funktion der SE-Valenz, d.h. die SE-Valenz läßt sich durch Messung dieser Größe an geeigneten Kernen bestimmen. Eine statische Mischung sagt zwei Mössbauerlinien voraus, die den beiden Isomerenverschiebungen ν_n und ν_{n-1} der beiden an der Mischung beteiligten Valenzzustände entsprechen. Andererseits ist das Resultat von Experimenten, z.B. an SmS /6a/, SmB_6 /6b/ und EuCu_2Si_2 /6c/ ein scharfes Einlinienspektrum, das einer Isomerenverschiebung entspricht, deren Frequenz ohne Zweifel zwischen ν_n und ν_{n-1} liegt (Fig. 5 für SmB_6). Da keine zwei Linien im Spektrum zu beobachten sind, ist eine statische Mischung von diesem Experiment her auszuschließen. Die Messung ist jetzt eine Mittelung über beide Isomerenverschiebungen; das Ion muß also während der Lebensdauer des angeregten Zustands viele Male fluktuieren, um ein wohldefiniertes effektives Feld am Kernort zu erzeugen, das zwischen den Feldern der beiden Valenzzustände liegt. Da die Linienbreite des Einlinienspektrums nicht meßbar von der natürlichen Breite der Mössbauerlinien abweicht (Lebensdauer $\tau \approx 10^{-8}$ sec für Sm^{149} und Eu^{151}), gibt dies Experiment



FIGUR 5

Isomerverschiebung aus den Mössbauerspektren für SmB_6 in Abhängigkeit der Temperatur. /6b/



FIGUR 6 :

XPS-Spektren für SmB_6 im Vergleich zur Theorie /22/

zusätzlich eine obere Grenze von etwa 10^{-9} sec für die Fluktuationszeit an.

I.2.3.3 Photoemissions-Spektren

Bei einer geeigneten Einfallenergie der Photonen werden hauptsächlich 4f-Elektronen aus dem SE-Atom oder Ion herausgeschlagen. Zu jeder 4f-Konfiguration gehört ein charakteristisches Energiespektrum der emittierten Elektronen. In Fig. 6 /22/ ist das Photoemissions-Spektrum von SmB_6 dargestellt (dieses System zeigte beim Mössbauereffekt nur eine Linie). Dieses Experiment und andere zeigen eindeutig, daß für IV-Systeme genau zwei Energiespektren benachbarter Konfigurationen überlagert sind (vgl. Theoriespektrum in Fig. 6). Das bedeutet: Im Grundzustand eines IV-Systems müssen zwei 4f-Konfigurationen nebeneinander bestehen. Der Photoemissionsprozeß ist eine schnelle Meßtechnik, $\tau_M = 10^{-15}$ sec. Legt man das dynamische Modell zugrunde, so befindet sich das SE-Ion während eines Photoemissionsprozesses in einer der beiden benachbarten 4f-Konfigurationen, jedoch bei folgenden Meßprozessen kann das Ion sich in der benachbarten Konfiguration befinden. Die Photoemission gibt also für die Fluktuationszeit eine untere Grenze von $\tau_{SF} > 10^{-15}$ sec an.

I.2.3.4 Schlußfolgerungen

Aus den Mössbauerexperimenten folgt:

- (i) keine statische Mischung verschiedener 4f-Konfigurationen
- (ii) für das dynamische Modell eine obere Grenze der Fluktuationszeit: $\tau_{SF} < 10^{-9}$ sec.

Aus dem Photoemissions-Experiment folgt:

- (i) Mischung von genau zwei benachbarten 4f-Konfigurationen
- (ii) für das dynamische Modell eine untere Grenze der Fluktuationszeit: $\tau_{SF} > 10^{-15}$ sec.

Nach diesen Ergebnissen liegt es nahe, eine dynamische Mischung der beiden Konfigurationen anzunehmen, wobei dann die Fluktuationszeit in dem Zeitintervall $10^{-9} > \tau_{SF} > 10^{-15}$ sec liegen

muß. Dies ist in völliger Übereinstimmung mit dem aus der statischen Suszeptibilität vorausgesagten Wert für die Fluktuationszeit von ca. 10^{-13} sec (siehe I.2.3.1).

I.2.4 Theoretische Aspekte

I.2.4.1 Respons eines hybridisierten Zweizustand-Systems

Die aus dem Mössbauer- und Photoemissionsexperiment abgeleitete obere und untere Schranke der Fluktuationszeit wurde von Goncalves da Silva und Falicov /23/ theoretisch genauer untersucht. In dieser Arbeit wird im Rahmen eines einfachen quantenmechanischen Hybridisierungsmodells für die Respons eines Zweizustands-Systems ein Zusammenhang zwischen der Hybridisierungsenergie V , der Separationsenergie $E = E_b - E_a$ zwischen den beiden hybridisierten Zuständen und der Energie $\hbar\omega$ der Meßsonde (Frequenz) hergestellt. In dem vorher benutzten Zeitbild entsprechen V verknüpft mit E der Fluktuationszeit τ_{SF} und $\hbar\omega$ der Meßzeit τ_M . Die Ergebnisse quantenmechanischer Rechnungen sind im folgenden zusammengefaßt.

(a) $V \ll E$

Unter dieser Bedingung reicht die Hybridisierungsenergie nicht aus, die durch E getrennten Niveaus zu hybridisieren. Die Respons ist durch die Eigenfrequenz des Grundzustandes E_b gegeben, d.h. E_b ist in guter Näherung ein Eigenzustand.

(b) $V \gg E$

Die Zustände E_a und E_b sind keine Eigenzustände, sondern voll hybridisiert.

(i) $\hbar\omega \ll V$

Dies ist der "quasi statische" Fall, für den nur eine mittlere Frequenz als Response erwartet wird. Typische Beispiele sind Gitterparameter- und Mössbauerisomerver-schiebungsmessungen. Im letzteren Fall ist die Meßenergie 10^{-6} eV $\hat{=}$ 10^{-8} sec, also kleiner als die Separationsenergie oder Hybridisierungsenergie von etwa $10^{-1} - 10^{-2}$ eV.

(ii) $\hbar\omega \gg V$

In dieser Hochfrequenznäherung sind zwei Responsefrequenzen zu erwarten, wie dies bei Photoemissions-Spektren (5-10 eV) auch beobachtet wurde.

I.2.4.2 Konzept der Valenzfluktuation

Der Ausdruck "Valenzfluktuation" suggeriert anschaulich eine zeitliche Bewegung der offenen 4f-Schale zwischen zwei benachbarten Konfigurationen. Es stellt sich die Frage, inwieweit eine solche Bewegung beobachtbar ist, insbesondere im Grundzustand. Unter Fluktuation kann man zunächst sowohl thermische als auch quantenmechanische Fluktuation verstehen. Für die dem Ausdruck "Valenzfluktuation" zugrundeliegende anschauliche Bewegung in der Zeit ist es natürlich zunächst belanglos, ob diese Bewegung durch thermische Anregung oder durch einen quantenmechanischen Tunnelprozeß induziert wird, d.h. unter "Valenzfluktuation" versteht man zunächst Bewegungen aus beliebigem Grund, thermisch oder quantenmechanisch induziert.

Im Grundzustand, d.h. $T \rightarrow 0$ K, ist die thermische Fluktuation unterdrückt, es bleibt die quantenmechanische Fluktuation, wenn sie existiert. Diese quantenmechanische Fluktuation ist der Grund für den physikalischen Unterschied zwischen Systemen mit stabiler (n ganzzahlig) und instabiler (n gebrochen) offener 4f-Schale. Im ersten Fall sind E_n und E_{n-1} Eigenwerte der Energie im Grundzustand (scharfe Linien im Energiespektrum für $T \rightarrow 0$ K), im zweiten Fall nicht. Letzteres bedeutet, daß die Amplituden beliebiger Operatoren A_n und A_{n-1} für $T \rightarrow 0$ K (A ist z.B. der azimutale oder totale Drehimpuls der $4f^n$ -Konfiguration) im Energiespektrum breit (über das Energiespektrum verteilt) sind. Man erkennt sofort, daß die Messung einer solchen Energiebreite bei $T \rightarrow 0$ K äquivalent ist mit dem Nachweis der quantenmechanischen Fluktuation alleine, und allgemeiner, daß die Messung einer Energiebreite von A_n , A_{n-1} bei beliebiger Temperatur der Nachweis einer kombinierten quantenmechanischen und thermischen Fluktuation ist.

Mit der Frage der Beobachtbarkeit solcher Fluktuationen haben sich A. Lopez und C. Balseiro /24/ und L.L. Hirst /25/ theoretisch beschäftigt. Lopez und Balseiro haben im Ein-Elektronen-Modell das temperaturabhängige Energiespektrum für den lokalisierten Zustand berechnet, basierend auf dem Anderson-Hamilton-Operator (Anderson und Friedel /26/) für zwei nichtentartete lokalisierte Zustände, ein Kontinuum der Leitungselektronenzustände und einen Hybridisierungsterm zwischen den beiden lokalen Zuständen. Mit diesem Modell berechnen Lopez und Balseiro die Korrelationsfunktion $K(t) \equiv \langle n^2(t) - \langle n \rangle^2 \rangle$ für das Quadrat des Teilchenzahloperators n der lokalisierten Zustände. Sie diskutieren die zeitabhängige Korrelationsfunktion $K(t)$ und ihre Fouriertransformierte, das Frequenzspektrum $K(\omega)$. Letzteres ist bei allen Temperaturen eine kontinuierliche Funktion der Energie, deren Breite im wesentlichen nur von der Hybridisierungsenergie abhängt. Dieses Spektrum ist also kein Linienspektrum, sondern ein Fluktuationsspektrum.

In der Hochtemperaturnäherung ist das Energiespektrum nach /24/ eine Lorentzkurve um $\hbar\omega = 0$. Die Korrelationsfunktion genügt dann einem Exponentialgesetz. Dieser exponentielle Zerfall in der Zeit ist typisch für die spontane, unkorrelierte Natur der Valenzfluktuation. Für fallende Temperaturen wird das Energiespektrum zunehmend asymmetrischer. Bei $T = 0$ ist nur ein breites Anregungsspektrum meßbar, wobei das Spektrum für genügend kleine ω -Werte linear gegen Null geht. Ohne Anregung (statischer Meßprozeß, $\hbar\omega = 0$) ist die Valenzfluktuation also nicht beobachtbar, aber bei einer dynamischen Meßmethode mit geeigneter Frequenz ν_M ($\hbar\omega_M$ in der Größenordnung der Hybridisierungsenergie) sollte die Valenzfluktuation in einem Anregungsspektrum beobachtbar sein. Die Spektren von Lopez und Balseiro und Hirst entsprechen den erwarteten Neutronenstreuungsspektren für eine breite Spektralfunktion $P(\omega)$ (vgl. Kapitel II.2 und Fig. 12).

I.2.5 Welcher experimentelle Nachweis der Valenzfluktuation ist möglich?

Es stellte sich nun die Frage, ob mit einer geeigneten Meßsonde eine 4f-Relaxationszeit dieser Größenordnung direkt nachgewiesen werden kann und zwar entsprechend der Heisenberg-Unschärfe-Relation $\hbar/\tau \approx \Gamma/2$ eine Linienverbreiterung von ca. 10 meV aller Zustände, die zu einer gegebenen Konfiguration gehören. Als geeignete Meßsonde boten sich die Neutronen an, die wegen ihres Spins an der magnetischen 4f-Schale gestreut werden. Der entscheidende Punkt ist: Die Energie des Neutrons beträgt einige meV, liegt also in der Größenordnung der erwarteten Linienbreite; oder in der Zeitskala ausgedrückt, die Dauer des Streuprozesses ist von der Größenordnung der Fluktuationszeit.

I.3 Ausblick auf das Neutronenexperiment

In Systemen mit SE-Ionen, deren 4f-Schale stabil ist, ist die Bewegung der 4f-Gesamtspins an das thermische Bad gekoppelt. Dies führt bei genügend hohen Temperaturen zum Korringaverhalten für die Relaxationsrate, d.h. die Übergänge sind langsamer als $\hbar/k_B T$ und werden zu tieferen Temperaturen noch langsamer. Bei genügend tiefen Temperaturen tritt wegen des Kristallfeldes oder wegen der Austauschwechselwirkung zwischen den 4f-Spins magnetische Ordnung ein. Die Folge ist eine korrelierte Spin-Bewegung. Im Neutronenspektrum äußern sich diese korrelierten Bewegungen in Linienspektren, z.B. Kristallfeldniveau-Übergänge oder Magnonenanregungen $\sum_i \delta(\hbar\omega_i)$, wobei wieder in erster Näherung jede dieser Linien eine Breite hat, die proportional der Temperatur und im allgemeinen sehr klein ist. Kurz, bei stabilen 4f-Systemen beobachtet man Linienbreiten aufgrund einer thermischen Fluktuation, die mit $T \rightarrow 0$ gegen Null gehen. Anders verhalten sich die Dinge bei der Valenzfluktuation, die auch im Grundzustand vorkommt und daher eine spontane Fluktuation ist. Sind diese genügend schnell ($\hbar\omega_{SF} \gg k_B T_c, \Delta E_{CF}$), so erwartet man ein Spektrum der Konfigurationszustände, das für den Grundzustand in zwei lorentzverbreiterten Linien um $\hbar\omega = 0$ besteht. Ist $k_B T_c < \hbar\omega_{SF} < \Delta E_{CF}$, so besteht das Spektrum immer noch aus Linien, die selbst bei $T = 0$ Lorentzlinien mit endlicher Breite

$\hbar\omega_{\text{SF}}$ sind. D.h., man kann die grobe Kristallfeldstruktur auflösen, es gibt aber immer noch keine magnetische Ordnung (vgl. YbCu_2Si_2 in Kapitel IV.4).

Gleichgültig, ob $\hbar\omega_{\text{SF}} > \Delta E_{\text{CF}}$ oder $\hbar\omega_{\text{SF}} < \Delta E_{\text{CF}}$, ist zu beachten, daß solange $k_{\text{B}}T_{\text{C}} < \hbar\omega_{\text{SF}}$ die Valenzfluktuation völlig unkorreliert und spontan abzulaufen scheinen, d.h. die Korrelationsfunktionen für J^2 , J_z ($\hbar\omega_{\text{SF}} > \Delta E_{\text{CF}}$) oder für A_{CF} , die Besetzungszahlen für die Kristallfeldzustände ($k_{\text{B}}T_{\text{C}} < \hbar\omega_{\text{SF}} < \Delta E_{\text{CF}}$), genügen unter diesen Bedingungen Exponentialgesetzen der Form

$$\langle J, J \rangle \propto e^{-t/\tau} \quad (\text{I.5})$$

wobei $1/\tau$ ein Maß für die Fluktuationszeit ist. Dieser zeitliche Relaxationsansatz führt im Energiespektrum zu einer Lorentzlinie (Fouriertransformation). Die Valenzfluktuationen sind bei Raumtemperatur etwa drei Größenordnungen schneller als die thermisch getriebene Relaxation an der stabilen Schale wäre (de Gennes-Faktor siehe Kapitel V.). Ein IV-System kann natürlich magnetische Ordnung nur dann zeigen, wenn die Breite der Lorentzlinie geringer ist als typische Magnonenenergien. Man erwartet also für ein IV-System ein breites Energiespektrum, dessen Breite hauptsächlich durch die unkorrelierten Bewegungen (Valenzfluktuationen) bestimmt wird. Ist diese Breite größer als etwaige CF-Aufspaltungen, sollten keine Kristallfeldübergänge zu beobachten sein, d.h. der Spin hat nur ein geringes Gedächtnis für das Kristallfeld.

II. NEUTRONENSTREUUNG

In einem Reaktor sind Neutronen von 0.1 bis 100 meV verfügbar. Somit können im Festkörper Anregungen, die sich im Energiebereich 1 μ eV - 200 meV abspielen, mit Neutronen untersucht werden. Die Neutronenstreutechnik ist heute z.B. unentbehrlich zur Bestimmung von Phononendispersionskurven und magnetischen Ordnungsstrukturen. Andere Anwendungsbereiche sind Versetzungen, Verzerrungseffekte durch Fremdatome, Bestimmung von Kristallfeldparametern, kritische Streuung an Phasenübergängen, Ausdehnungsmessungen von Clustern etc. In diesem Kapitel sollen nun einige für diese Arbeit grundlegende Aspekte der Neutronenstreuung behandelt werden.

II.1 Grundlegende Bemerkungen

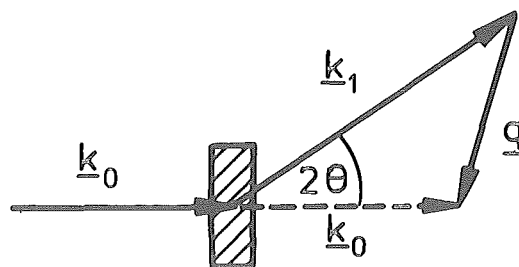
In Fig. 7 ist schematisch ein Streuprozess dargestellt. Das Neutron fällt mit einer definierten Energie $E = (\hbar \underline{k}_0)^2 / 2m$ auf die Probe, wird dort gestreut und tritt unter dem Streuwinkel 2θ mit der Energie $E_1 = (\hbar \underline{k}_1)^2 / 2m$ aus. Direkte Meßgrößen sind also die Energie E_1 des gestreuten Neutrons und der Streuwinkel 2θ . Daraus lassen sich sofort die physikalisch interessanten Größen bestimmen:

Energieübertrag vom Neutron auf die Probe $\hbar\omega = E - E_1$

Impulsübertrag vom Neutron auf die Probe $\hbar \underline{q} = \hbar(\underline{k}_0 - \underline{k}_1)$.

Aus den Neutronenstreuexperimenten läßt sich also die Streufunktion $S(\underline{q}, \omega)$ bestimmen.

Die ω -Abhängigkeit läßt Rückschlüsse auf zeitliche Korrelationen zu. Die \underline{q} -Abhängigkeit läßt Rückschlüsse auf räumliche Korrelationen zu (vgl. II.2).



FIGUR 7

Die folgende Überlegung soll zeigen, welches (q, ω) -Gebiet mittels der Neutronenstreuung erfaßt wird. Es gilt:

$$\begin{aligned}
 q^2 &= k_0^2 + k_1^2 - 2k_0 k_1 \cos 2\theta \\
 &= 2k_0^2 - \frac{2m}{\hbar^2} \cdot \hbar\omega - 2k_0 \cdot \sqrt{2mE_0/\hbar^2} \cdot \cos 2\theta \\
 &= 2k_0^2 - \frac{2m}{\hbar^2} \cdot \hbar\omega - 2k_0 \cdot \sqrt{2m/\hbar^2 \cdot (E_0 - \hbar\omega)} \cdot \cos 2\theta \\
 q &= \pm \sqrt{2k_0^2 - 2k_0 \sqrt{k_0^2 - 2m/\hbar^2 \cdot \hbar\omega} \cdot \cos 2\theta - 2m/\hbar^2 \cdot \hbar\omega} \quad (\text{II.1})
 \end{aligned}$$

oder

$$2k_0^2 - \frac{2m}{\hbar^2} \cdot \hbar\omega - q^2 = 2k_0 \cdot \sqrt{k_0^2 - 2m/\hbar^2 \cdot \hbar\omega} \cdot \cos 2\theta \quad (\text{II.2})$$

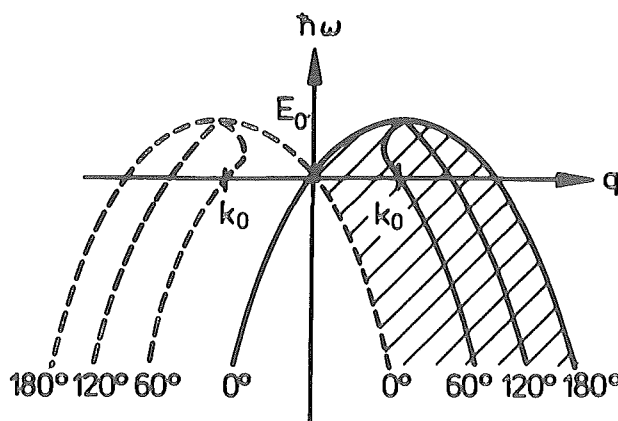
Durch Quadrieren von Gleichung (II.2) geht der Unterschied zwischen den Winkeln 2θ und $180-2\theta$ in Gleichung (II.3) verloren.

$$\begin{aligned}
 4k_0^4 + \left(\frac{2m}{\hbar^2} \cdot \hbar\omega\right)^2 + q^4 - 4k_0^2 \frac{2m}{\hbar^2} \cdot \hbar\omega - 4k_0^2 q^2 + \frac{4m}{\hbar^2} \cdot \hbar\omega q^2 \\
 = (4k_0^4 - 4k_0^2 \cdot \frac{2m}{\hbar^2} \cdot \hbar\omega) \cdot \cos^2 2\theta
 \end{aligned} \quad (\text{II.3})$$

Insbesondere gilt für die jetzt ununterscheidbaren Winkel 0° und 180° (Vorwärts- und Rückwärtsstreuung)

$$\hbar\omega = \frac{\hbar^2}{2m} \cdot (\pm 2k_0 q - q^2) \quad (\text{II.4})$$

In Fig. 8 ist Gleichung (II.1) graphisch dargestellt, die positive Lösung durchgezogen, die negative gestrichelt. Das bei einem Neutronenstreuexperiment mit der Einfallssenergie E_0 erfaßte (q, ω) -Gebiet ist schraffiert. Faßt man die Lösungen für 0° und 180° zusammen, so ergeben sich zwei Parabeln, wie sie in (II.4) beschrieben sind.



FIGUR 8

Die beobachtbare Streuung läßt sich wie folgt einteilen:

- (i) elastische Streuung - $\hbar\omega = 0$, $S(q,\omega) \rightarrow S(q,0)$
- (ii) quasielastische Streuung - jedes Neutron wird inelastisch gestreut, die Energieverteilung ist jedoch um $\hbar\omega = 0$ symmetrisch verteilt
- (iii) inelastische Streuung - ein Peak um $\hbar\omega \neq 0$.

Die Stärke der Streuung ist durch das Potential des Streuers gegeben und wird durch eine Streulänge beschrieben.

Im folgenden sollen kurz die wichtigsten Merkmale der zwei am häufigsten studierten Streuprozesse - Kernstreuung und magnetische Streuung - aufgeführt werden.

II.1.1 Kernstreuung

Die Streuung des Neutrons am Atomkern beruht auf Kernkräfte. Diese Wechselwirkung wird durch das Fermi-Pseudo-Potential /27/ beschrieben. Zunächst soll die elastische Kernstreuung behandelt werden. Nimmt man zunächst an, daß alle Gitterpunkte im Festkörper mit Kernen eines einzigen Isotops mit Kernspin null besetzt sind, so treten unter bestimmten Winkeln Braggreflexe auf; zwischen diesen ist die Intensität nahezu null. Diese Streuung heißt kohärent, wobei sich kohärent auf die Überlagerung der Streuwellen identischer Amplitude aus einem perfekten Raumgitter bezieht. Aus zwei Gründen tritt diese Situation bei realen Substanzen nicht auf:

- a) Ein gegebenes Element kommt meist mit mehreren Kernisotopen vor. Die Neutronenstreulänge ist vom Isotop abhängig. Daher geht die perfekte Gittersymmetrie verloren. Neben den Braggreflexen tritt nun isotrope Streuung auf, deren Intensität von der Differenz der Streulängen abhängt. Diese Streuung heißt inkohärent.
- b) Ähnliche inkohärente Anteile der Streuung erhält man, wenn man die beiden möglichen Ankopplungen des Neutronenspins an den Kernspin berücksichtigt, $\underline{I} + \underline{S}$ oder $\underline{I} - \underline{S}$.

Zur Kernstreuung gehört auch die Streuung an Phononen. Hierbei handelt es sich um einen inelastischen Prozeß, d.h. das Neutron nimmt entweder unter Vernichtung eines Phonons dessen Energie auf oder gibt Energie zur Erzeugung eines Phonons an den Fest-

körper ab. Da ein Phonon eine nicht lokale periodische Gitterverzerrung darstellt, ist der Hauptteil der Streuung an Phononen kohärent, d.h. im Winkel scharf gebündelt. Der Phononenwirkungsquerschnitt nimmt mit zunehmendem q im Mittel quadratisch zu.

II.1.2 Magnetische Streuung

Die magnetische Streuung ist eine Folge der Wechselwirkung des Neutronenspins mit der Magnetisierung der Elektronenhülle. Die q -Abhängigkeit der magnetischen Streuung, beschrieben durch den magnetischen Formfaktor $F(q)$, gibt Auskunft über die räumliche Magnetisierungsverteilung. Je schneller der Formfaktor mit wachsendem q abfällt, desto größer ist der Radius der Elektronen-Schale, die für den Magnetismus verantwortlich ist. Wiederum kann man kohärente und inkohärente Streuung unterscheiden. Inkohärent ist die quasielastische paramagnetische Streuung, da die magnetischen Momente in der paramagnetischen Phase bezüglich der Kristallsymmetrie ungeordnet sind. In ferro- oder antiferromagnetischen Phasen, in denen die Magnetisierung statisch ist und die Kristallsymmetrie besitzt, entstehen dagegen magnetische Braggreflexe, die auf kohärente Streuung beruhen. Kohärent sind ebenfalls inelastische Anregungen durch Spinwellen.

II.2 Wirkungsquerschnitt für magnetische Streuung /28,29/

II.2.1 Doppelt differentieller Wirkungsquerschnitt

Um den Streuquerschnitt für Neutronen zu bestimmen, wird zunächst die Wahrscheinlichkeit berechnet, daß das System, Probe plus ein Neutron, vor der Streuung in einem Anfangszustand $|Z_0\rangle = |\underline{k}_0, m_{S_0}, \alpha_0\rangle$ und nach der Streuung in dem Endzustand $|Z_1\rangle = |\underline{k}_1, m_{S_1}, \alpha_1\rangle$ anzutreffen ist. Hierbei ist \underline{k} der Wellenvektor des Neutrons, m der Spin des Neutrons und α der Zustand der Probe. Ausgangspunkt ist die Goldene Regel (Störungsrechnung erster Ordnung)

$$W_{Z_0 \rightarrow Z_1} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle Z_1 | V_{St} | Z_0 \rangle|^2 \cdot \delta(\epsilon_0 - \epsilon_1 + E_{\alpha_0} - E_{\alpha_1}) = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle Z_1 | V_{St} | Z_0 \rangle|^2 \cdot \delta(E) \quad (II.1)$$

wobei $\epsilon_i = \hbar^2 k_i^2 / 2m_n$ die Energie des Neutrons ist und V_{st} das Störpotential ist.

Als nächstes soll der Schritt von der Streuamplitude $W_{Z_0 \rightarrow Z_1}$ zum Wirkungsquerschnitt vollzogen werden. Beachtet man folgende drei Punkte

Dichte der freien Neutronen Zustände im \underline{k} -Raum

$$\rho = V/(2\pi)^3 \quad (\text{II.6})$$

Volumenelement im \underline{k} -Raum

$$d^3k_1 = k_1^2 \cdot dk_1 \cdot d\Omega = m_n/\hbar^2 \cdot k_1 \cdot dE \cdot d\Omega \quad (\text{II.7})$$

$$\text{mit } dk_1 = m_n/(k_1 \hbar^2) dE$$

einfallende Teilchenstromdichte

$$n = v/V = p_0/(m_n V) = \hbar k_0/(m_n V) \quad (\text{II.8})$$

so erhält man durch Multiplikation von Gleichung (II.6), (II.7) und $1/n$ für den doppelt differentiellen Wirkungsquerschnitt

$$\begin{aligned} \left. \frac{d^2\sigma}{dE d\Omega} \right|_{\alpha_0 m_{S_0} \rightarrow \alpha_1 m_{S_1}} &= \left(\frac{m_n}{2\pi\hbar^2} \right)^2 \cdot \frac{k_1}{k_0} \cdot \frac{\hbar V^2}{2\pi} \cdot W_{Z_0 \rightarrow Z_1} \\ &= \left(\frac{m_n}{2\pi\hbar^2} \right)^2 \cdot \frac{k_1}{k_0} \cdot V^2 \cdot |\langle Z_1 | V_{St} | Z_0 \rangle|^2 \cdot \delta(E) \end{aligned} \quad (\text{II.9})$$

Für das Matrixelement $\langle \underline{k}_1 | V_{St} | \underline{k}_0 \rangle$ gilt durch Integration über alle Ortszustände des Neutrons :

$$\langle \underline{k}_1 | V_{St} | \underline{k}_0 \rangle = \int d^3r_n \int d^3r'_n \langle \underline{k}_1 | \underline{r}_n \rangle \langle \underline{r}_n | V_{St} | \underline{r}'_n \rangle \langle \underline{r}'_n | \underline{k}_0 \rangle$$

Mit

$$\begin{aligned} \langle \underline{k}_1 | \underline{r}_n \rangle &= 1/\sqrt{V} e^{-i\mathbf{k}_1 \mathbf{r}_n} \\ \langle \underline{r}'_n | \underline{k}_0 \rangle &= 1/\sqrt{V} e^{i\mathbf{k}_0 \mathbf{r}'_n} \end{aligned} \quad (\text{II.10})$$

$$\text{und } \underline{q} = \underline{k}_0 - \underline{k}_1$$

$$\langle \underline{k}_1 | V_{St} | \underline{k}_0 \rangle = \frac{1}{V} \int d^3r_n \cdot e^{i\mathbf{q} \mathbf{r}_n} \cdot V(\underline{r}_n) = \frac{1}{V} \cdot V(-\underline{q}) \quad (\text{II.11})$$

Somit

$$\frac{d^2\sigma}{d\hbar\omega d\Omega} = \left(\frac{m_n}{2\pi\hbar^2} \right)^2 \cdot \frac{k_1}{k_0} \cdot |\langle \alpha_1 m_{S_1} | V(-\underline{q}) | m_{S_2} \alpha_2 \rangle|^2 \cdot \delta(E) \quad (\text{II.12})$$

Diese Formel ist allgemein gültig. Durch die Wahl des Potentials können die verschiedenen Streuquerschnitte – magnetisch, inkohärent, Phononen etc. – berechnet werden. Die entscheidende Größe ist also die räumliche Fouriertransformierte des Wechselwirkungsmatrixelements.

II.2.2 Magnetische Wechselwirkung

Das sich am Ort \underline{r}_n befindende Neutron erzeugt mit seinem magnetischen Moment μ^N am Orte \underline{r} die magnetische Induktion $\underline{B}(\underline{r}-\underline{r}_n)$. Das Streumatrixelement wird durch die Wechselwirkung zwischen dem magnetischen Moment μ der Probe am Orte \underline{r}_i und der magnetischen Induktion bestimmt :

$$V_M(\underline{r}_n) = - \sum_i \underline{\mu}(\underline{r}_i) \cdot \underline{B}(\underline{r}-\underline{r}_n) \quad (\text{II.13})$$

oder durch Faltung mit einer δ -Funktion

$$V_M(\underline{r}_n) = - \int d\underline{r} \sum_i \underline{\mu}(\underline{r}_i) \cdot \underline{B}(\underline{r}-\underline{r}_n) \cdot \delta(\underline{r}-\underline{r}_i)$$

Betrachtet man den reinen Spinmagnetismus, so gilt wegen des gyromagnetischen Verhältnisses $g_s = 2$ für die Magnetisierung

$$2\underline{M}(\underline{r}) \equiv \sum_i \underline{\mu}(\underline{r}_i) \cdot \delta(\underline{r}-\underline{r}_i) \quad (\text{II.14})$$

Die Eigenschaften des Bahnmagnetismus werden im Formfaktor berücksichtigt. Dann folgt

$$\begin{aligned} V_M(\underline{r}_n) &= -2 \int d^3\underline{r} \cdot \underline{M}(\underline{r}) \cdot \underline{B}(\underline{r}-\underline{r}_n) \\ &= -2 \int d^3\underline{r} \cdot \underline{M}(\underline{r}) \cdot \text{rot } \underline{A}(\underline{r}-\underline{r}_n) \end{aligned} \quad (\text{II.15})$$

Hierbei ist in der Dipolnäherung

$$\underline{A}(\underline{r}-\underline{r}_n) = \frac{\mu^N \underline{x}(\underline{r}-\underline{r}_n)}{|\underline{r}-\underline{r}_n|^3} \quad (\text{II.16})$$

Im Allgemeinen ist die Verteilung der Magnetisierung in der Probe nicht so scharf wie ein Dirac-Kamm, sondern wird durch eine verschmierte Funktion $g(\underline{r}-\underline{r}_i)$ beschrieben, d.h.

$$2\underline{M}(\underline{r}) \equiv \sum_i \underline{\mu}(\underline{r}_i) \cdot g(\underline{r}-\underline{r}_i) \quad (\text{II.17})$$

Für die Fouriertransformierte des magnetischen Wirkungspotentials gilt nach (II.11) und (II.15)

$$\begin{aligned} V(-\underline{q}) &= 2 \int d^3\underline{r}_n \cdot e^{i\underline{q}\underline{r}_n} \int d^3\underline{r} \cdot \text{rot} \cdot \underline{A}(\underline{r}-\underline{r}_n) \cdot \underline{M}(\underline{r}) \\ &= 2 \int d^3\underline{r}_n \int d^3\underline{r} \cdot \text{rot} \cdot \underline{A}(\underline{r}-\underline{r}_n) \cdot e^{-i\underline{q}(\underline{r}-\underline{r}_n)} \cdot \underline{M}(\underline{r}) \cdot e^{i\underline{q}\underline{r}} \end{aligned}$$

Bei der Integration über eine Funktion $f(r-r_n)$ mit der Integrationsvariablen r_n kann diese in die Differenz $r-r_n$ umgewandelt werden. Nur wenn r am Rande des Integrationsbereiches (Probenrand) liegt, ist dies falsch. Im Probenmittel kann dieser Fehler jedoch vernachlässigt werden.

$$\begin{aligned} V(-q) &= -2 \int d^3(\underline{r}-\underline{r}_n) \cdot \text{rot } \underline{A}(\underline{r}-\underline{r}_n) \cdot e^{-iq(\underline{r}-\underline{r}_n)} \cdot \int d^3r \cdot \underline{M}(\underline{r}) \cdot e^{iq\underline{r}} \\ &= -2 \left(\int d^3(\underline{r}-\underline{r}_n) \cdot \text{rot } \underline{A}(\underline{r}-\underline{r}_n) \cdot e^{-iq(\underline{r}-\underline{r}_n)} \right) \cdot \underline{M}(-\underline{q}) \end{aligned}$$

Das Integral ist die Fouriertransformierte von $\text{rot } \underline{A}(\underline{r}-\underline{r}_n)$, die sich mit (II.16) berechnen läßt als :

$$\begin{aligned} \text{rot } \underline{A}(\underline{q}) &= \int d^3(\underline{r}-\underline{r}_n) \cdot \text{rot } \underline{A}(\underline{r}-\underline{r}_n) \cdot e^{-iq(\underline{r}-\underline{r}_n)} \\ &= \frac{4\pi}{q^2} \cdot \underline{q} \times (\underline{\mu}^N \times \underline{q}) \\ &= 4\pi \cdot (\underline{\mu}^N - (\underline{\hat{q}} \cdot \underline{\mu}^N) \cdot \underline{\hat{q}}) \end{aligned} \quad (\text{II.18})$$

Somit

$$\begin{aligned} V(-\underline{q}) &= 8\pi \cdot \underline{M}(-\underline{q}) \cdot (\underline{\mu}^N - (\underline{\hat{q}} \cdot \underline{\mu}^N) \cdot \underline{\hat{q}}) \\ &= 8\pi (\underline{M}(-\underline{q}) - \underline{\hat{q}} \cdot (\underline{\hat{q}} \cdot \underline{M}(-\underline{q}))) \cdot \underline{\mu}^N \\ &= 8\pi \cdot \underline{M}^\perp(-\underline{q}) \cdot \underline{\mu}^N \end{aligned} \quad (\text{II.19})$$

Hier ist $\underline{M}^\perp(-q)$ die zu dem Streuvektor senkrechte Komponente des fouriertransformierten magnetischen Momentes, d.h. nur die zu \underline{q} senkrechte Komponente des magnetischen Momentes der Probe trägt zum Wirkungsquerschnitt bei. Dieser läßt sich durch Einsetzen von (II.19) in (II.12) schreiben als :

$$\begin{aligned} \left. \frac{d^2\sigma}{d\hbar\omega d\Omega} \right|_{\alpha_0 m_{S_0} \rightarrow \alpha_1 m_{S_1}} &= \\ \left(\frac{4m_n}{\hbar^2} \right)^2 \cdot \frac{k_1}{k_0} \cdot | \langle \alpha_1 m_{S_1} | \underline{M}^\perp(-q) \cdot \underline{\mu}^N | m_{S_0} \alpha_0 \rangle |^2 \cdot \delta(E) \end{aligned} \quad (\text{II.20})$$

II.2.3 Doppelt differentieller Wirkungsquerschnitt für magnetische Streuung

Den gesamten doppelt differentiellen Wirkungsquerschnitt für unpolarisierte Neutronen erhält man durch Summation über alle Spin- und Probenzustände :

$$\frac{d^2\sigma}{d\hbar\omega d\Omega} = \left(\frac{4m_n}{\hbar^2}\right)^2 \cdot \frac{k_1}{k_0} \cdot \sum_{\alpha_0 \alpha_1} P_{\alpha_0} \sum_{m_{S_0} m_{S_1}} P_{m_{S_0}} | \langle \alpha_1 m_{S_1} | \underline{M}^\perp(-\underline{q}) \cdot \underline{\mu}^N | m_{S_0} \alpha_0 \rangle |^2 \cdot \delta(E) \quad (\text{II.21})$$

Hier sind P_α und P_{m_S} die Wahrscheinlichkeiten, den Zustand α bzw. m_S vorzufinden. Das magnetische Moment $\underline{\mu}^N$ des Neutrons läßt sich schreiben als

$$\underline{\mu}^N = g_N \cdot \mu_K \cdot \underline{S}^N \quad g_N = -1.91 \quad (\text{II.22})$$

wobei g_N der Landé-Faktor für das Neutron und $\mu_K = \frac{e\hbar}{2m_n c}$ das Kernmagneton ist. Also mit $r_e = \frac{e^2}{mc^2}$, dem klassischen Elektronenradius :

$$\frac{d^2\sigma}{d\hbar\omega d\Omega} = \left(\frac{g_N r_e}{\mu_B}\right)^2 \cdot \frac{k_1}{k_0} \cdot \quad (\text{II.23})$$

$$\begin{aligned} & \sum_{\alpha_0 \alpha_1} P_{\alpha_0} \sum_{m_{S_0} m_{S_1}} P_{m_{S_0}} | \langle \alpha_1 m_{S_1} | \underline{M}^\perp(-\underline{q}) \cdot \underline{S}^N | m_{S_0} \alpha_0 \rangle |^2 \cdot \delta(E) \\ &= \left(\frac{g_N r_e}{\mu_B}\right)^2 \cdot \frac{k_1}{k_0} \sum_{\alpha_0 \alpha_1} \sum_{m_{S_0} m_{S_1}} P_{\alpha_0} P_{m_{S_0}} \langle \alpha_0 m_{S_0} | \sum_v \underline{M}_v^\perp(\underline{q}) \cdot \underline{S}_v^N | m_{S_1} \alpha_1 \rangle \\ & \quad \cdot \langle \alpha_1 m_{S_1} | \sum_\mu \underline{M}_\mu^\perp(-\underline{q}) \cdot \underline{S}_\mu^N | m_{S_0} \alpha_0 \rangle \cdot \delta(E) \end{aligned}$$

Durch Faktorisierung des Matrixelementes erhält man :

$$\begin{aligned} \frac{d^2\sigma}{d\hbar\omega d\Omega} &= \left(\frac{g_N r_e}{\mu_B}\right)^2 \cdot \frac{k_1}{k_0} \cdot \sum_{\nu \mu} \sum_{\alpha_0 \alpha_1} P_{\alpha_0} \langle \alpha_0 | \underline{M}_\nu^\perp(\underline{q}) | \alpha_1 \rangle \langle \alpha_1 | \underline{M}_\mu^\perp(-\underline{q}) | \alpha_0 \rangle \\ & \quad \cdot \sum_{m_{S_0} m_{S_1}} P_{m_{S_0}} \cdot \langle m_{S_0} | \underline{S}_\nu^N | m_{S_1} \rangle \langle m_{S_1} | \underline{S}_\mu^N | m_{S_0} \rangle \cdot \delta(E) \end{aligned} \quad (\text{II.24})$$

oder mit (II.19) :

$$\begin{aligned}
\frac{d^2\sigma}{d\hbar\omega d\Omega} &= \left(\frac{g_N^{\text{re}}}{\mu_B} \right)^2 \cdot \frac{k_1}{k_0} \cdot \sum_{\nu\mu} \sum_{\alpha_0\alpha_1} P_{\alpha_0} \cdot \langle \alpha_0 | M_\nu(\underline{q}) - \hat{q}_\nu (M(\underline{q}) \cdot \underline{q}) | \alpha_1 \rangle \cdot \\
&\quad \langle \alpha_1 | M_\mu(-\underline{q}) - \hat{q}_\mu (M(-\underline{q}) \cdot \underline{q}) | \alpha_0 \rangle \cdot \\
&\quad \sum_{m_{S_0}} P_{m_{S_0}} \cdot \langle m_{S_0} | S_\nu^N S_\mu^N | m_{S_0} \rangle \cdot \delta(E)
\end{aligned} \quad (\text{II.25})$$

Unter Beachtung von

$$\sum_{m_{S_0}} P_{m_{S_0}} \cdot \langle m_{S_0} | S_\nu^N S_\mu^N | m_{S_0} \rangle = 1/4 \cdot \delta_{\nu\mu} \quad (\text{II.26})$$

kann man durch elementare Rechenoperationen (Ausmultiplizieren, $\hat{q}_1\hat{q}_1 + \hat{q}_2\hat{q}_2 + \hat{q}_3\hat{q}_3 = 1$) (II.25) umformen in :

$$\begin{aligned}
\frac{d^2\sigma}{d\hbar\omega d\Omega} &= \left(\frac{g_N^{\text{re}}}{\mu_B} \right)^2 \cdot \frac{1}{4} \cdot \frac{k_1}{k_0} \sum_{\nu\mu} \sum_{\alpha_0\alpha_1} (\delta_{\nu\mu} - \hat{q}_\nu \hat{q}_\mu) P_{\alpha_0} \cdot \\
&\quad \langle \alpha_0 | M_\nu(\underline{q}) | \alpha_1 \rangle \langle \alpha_1 | M_\mu(-\underline{q}) | \alpha_0 \rangle \cdot \delta(E)
\end{aligned}$$

Betrachtet man die δ -Funktion $\delta(E)$ als zeitliche Fouriertransformierte

$$\begin{aligned}
\delta(\varepsilon_1 - \varepsilon_0 + E_{\alpha_0} - E_{\alpha_1}) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt \cdot e^{i(\hbar\omega + E_{\alpha_1} - E_{\alpha_0}) \cdot t} \\
\hbar\omega &\equiv \varepsilon_0 - \varepsilon_1
\end{aligned} \quad (\text{II.27})$$

Dieser Ausdruck eignet sich zur Berechnung des Streuquerschnittes im thermischen Gleichgewicht

$$\begin{aligned}
\frac{d^2\sigma}{d\hbar\omega d\Omega} &= \left(\frac{g_N^{\text{re}}}{\mu_B} \right)^2 \cdot \frac{1}{8\pi} \cdot \frac{k_1}{k_0} \sum_{\nu\mu} (\delta_{\nu\mu} - \hat{q}_\nu \hat{q}_\mu) \cdot \\
&\quad \sum_{\alpha_0\alpha_1} P_{\alpha_0} \int dt \langle \alpha_0 | e^{iE_0 t} | M_\nu(\underline{q}) | e^{-iE_1 t} | \alpha_1 \rangle \cdot \\
&\quad \langle \alpha_1 | M_\mu(-\underline{q}) | \alpha_0 \rangle \cdot e^{i\hbar\omega t} \\
&= \left(\frac{g_N^{\text{re}}}{\mu_B} \right)^2 \cdot \frac{1}{8\pi} \cdot \frac{k_1}{k_0} \sum_{\nu\mu} (\delta_{\nu\mu} - \hat{q}_\nu \hat{q}_\mu) \cdot \sum_{\alpha_0\alpha_1} P_{\alpha_0} \cdot \\
&\quad \int dt \cdot \langle \alpha_0 | e^{i\hat{H}t} M_\nu(\underline{q}) e^{-i\hat{H}t} | \alpha_1 \rangle \cdot \langle \alpha_1 | M_\mu(-\underline{q}) | \alpha_0 \rangle \cdot e^{i\hbar\omega t}
\end{aligned} \quad (\text{II.28})$$

$$\frac{d^2\sigma}{d\hbar\omega d\Omega} = \left(\frac{g_N^r e}{\mu_B} \right)^2 \cdot \frac{1}{8\pi} \cdot \frac{k_1}{k_0} \cdot \sum_{\nu\mu} (\delta_{\nu\mu} - \hat{q}_\nu \hat{q}_\mu) \cdot \sum_{\alpha_0} P_{\alpha_0} \int dt \cdot \langle \alpha_0 | M_\nu(\underline{q}, t) M_\mu(-\underline{q}) | \alpha_0 \rangle \cdot e^{i\hbar\omega t}$$

Mittelt man über die Besetzungswahrscheinlichkeit P_{α_0} bei gegebener Temperatur (Summation über α_0), so ergibt sich :

$$\frac{d^2\sigma}{d\hbar\omega d\Omega} = \left(\frac{g_N^r e}{\mu_B} \right)^2 \cdot \frac{1}{8\pi} \cdot \frac{k_1}{k_0} \cdot \sum_{\nu\mu} (\delta_{\nu\mu} - \hat{q}_\nu \hat{q}_\mu) \cdot \int dt \cdot \langle M_\nu(\underline{q}, t) M_\mu(-\underline{q}) \rangle_T \cdot e^{i\hbar\omega t}$$

oder mit der Identität für das symmetrische Produkt $M_\nu(\underline{q}, t) M_\mu(-\underline{q})$

$$\{M_\nu(\underline{q}, t), M_\mu(-\underline{q})\} \equiv \frac{1}{2} (M_\nu(\underline{q}, t) M_\mu(-\underline{q}) + M_\mu(\underline{q}, t) M_\nu(-\underline{q})) \quad (\text{II.29})$$

$$\frac{d^2\sigma}{d\hbar\omega d\Omega} = \left(\frac{g_N^r e}{\mu_B} \right)^2 \cdot \frac{1}{8\pi} \cdot \frac{k_1}{k_0} \cdot \sum_{\nu\mu} (\delta_{\nu\mu} - \hat{q}_\nu \hat{q}_\mu) \cdot \int dt \cdot \langle \{M_\nu(\underline{q}, t) M_\mu(-\underline{q})\} \rangle_T \cdot e^{i\hbar\omega t} \quad (\text{II.30})$$

Hier ist $\langle \{M(\underline{q}, t) M(-\underline{q})\} \rangle_T$ die zeitliche Korrelationsfunktion. Das bedeutet : der doppelt differentielle Wirkungsquerschnitt für magnetische Streuung ist proportional zu der Fouriertransformierten dieser Korrelationsfunktion. In ihr gehen wiederum die Fouriertransformierten einer räumlichen Magnetisierungsverteilung ein. Das Fluktuation-Dissipation-Theorem verknüpft die Fouriertransformierte der Korrelationsfunktion mit der dynamischen Suszeptibilität, nämlich

$$\int_{-\infty}^{\infty} dt \cdot \langle \{M_\nu(\underline{q}, t), M_\mu(-\underline{q})\} \rangle \cdot e^{i\hbar\omega t} = \frac{2\hbar N}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} \cdot \chi''_{\nu\mu}(\underline{q}, \hbar\omega) \quad (\text{II.31})$$

In dieser Formulierung des Theorems ist die Suszeptibilität auf die Teilchenzahl bezogen. N ist die Teilchenzahl. Durch Einsetzen in (II.30) folgt:

$$\frac{d^2\sigma}{d\hbar\omega d\Omega} = \left(\frac{g_N^r e}{\mu_B} \right)^2 \cdot \frac{1}{8\pi} \cdot \frac{k_1}{k_0} \cdot \sum_{\nu\mu} (\delta_{\nu\mu} - \hat{q}_\nu \hat{q}_\mu) \cdot \frac{2\hbar N}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} \cdot \chi''_{\nu\mu}(\underline{q}, \hbar\omega) \quad (\text{II.32})$$

Für kubische Symmetrie sind nur die Diagonalelemente der dynamischen Suszeptibilität von null verschieden. Dann gilt :

$$\begin{aligned}
 \frac{d^2 \sigma}{d\hbar \omega d\Omega} &= \left(\frac{g_N^r e}{\mu_B} \right)^2 \cdot \frac{1}{8\pi} \cdot \frac{k_1}{k_0} \cdot \sum_{v=1}^3 (1 - \hat{q}_v^2) \cdot \frac{2\hbar N}{1 - e^{-\beta \hbar \omega}} \cdot \chi''_{v\mu}(\underline{q}, \hbar \omega) \\
 &= \left(\frac{g_N^r e}{\mu_B} \right)^2 \cdot \frac{1}{8\pi} \cdot \frac{k_1}{k_0} \cdot 2 \cdot \frac{2\hbar N}{1 - e^{-\beta \hbar \omega}} \cdot \chi''_{11}(\underline{q}, \hbar \omega) \\
 &= \left(\frac{g_N^r e}{\mu_B} \right)^2 \cdot \frac{1}{2\pi} \cdot \frac{k_1}{k_0} \cdot \frac{\hbar N}{1 - e^{-\beta \hbar \omega}} \cdot \chi''(\underline{q}, \hbar \omega) \quad (\text{II.33})
 \end{aligned}$$

Im Folgenden soll eine Faktorisierung in eine ω -abhängige Spektralfunktion und den q -abhängigen Formfaktor vorgenommen werden. Diese Separation in ω - und q -abhängige Faktoren ist sicherlich nicht generell möglich. Da jedoch für größere q -Werte das Neutron lokal ein Atom sieht, scheint diese Faktorisierung sinnvoll. Will man die dynamische Suszeptibilität $\chi''(\underline{q}, \hbar \omega)$ mit der statischen Suszeptibilität $\chi'(\underline{q}, 0)$ verknüpfen, so muß die Kramers-Kronig-Relation erfüllt werden.

$$\chi'(\underline{q}, \omega) = \frac{1}{\pi} \cdot \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\chi''(\underline{q}, \omega')}{\omega' - \omega} \cdot d\omega' \quad (\text{II.34})$$

Dies kann man durch folgenden Ansatz für den Imaginärteil der dynamischen Suszeptibilität erreichen ($\omega = 0$)

$$\chi''(\underline{q}, \omega) = \pi \cdot \omega' \cdot \chi'(\underline{q}, 0) \cdot P(\omega') \quad (\text{II.35})$$

Dieser Ansatz ist nicht allgemein gültig, sondern gilt nur für genügend große q -Werte ($q > 0.3 \text{ \AA}^{-1}$), also für lokale Messungen; insbesondere kann die Spektralfunktion $P(\omega, q)$ für kleinere q -Werte q -abhängig sein. Die Spektralfunktion ist auf eins normiert, d.h.

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\omega' \cdot P(\omega') = 1 \quad (\text{II.36})$$

Um den magnetischen Neutronenstreuquerschnitt direkt mit der gemessenen statischen Suszeptibilität $\chi'(0, 0)$ zu verknüpfen, kann man die q -abhängige statische Suszeptibilität $\chi'(\underline{q}, 0)$ faktorisieren :

$$\chi'(\underline{q}, 0) = F^2(\underline{q}) \cdot \chi'(0, 0) \quad (\text{II.37})$$

Die gesamte q -Abhängigkeit ist dann in dem magnetischen Formfaktor enthalten. Dieser spiegelt die Magnetisierungsverteilung an einem Atom wider, ist also direkt ein Maß für die radiale Ausdehnung der Wellenfunktion der für den Magnetismus verantwortlichen Elektronen. Betrachtet man noch einmal Gleichung (II.17), so stellt man fest, daß die r -Abhängigkeit der Magnetisierungsdichte in der örtlichen Verteilungsfunktion $g(\underline{r}-\underline{r}_i)$ enthalten ist. Das heißt wiederum, daß die Fouriertransformierte von $\underline{M}(\underline{r})$ durch die Fouriertransformierte von $g(\underline{r}-\underline{r}_i)$ allein bestimmt wird.

$$\begin{aligned}\underline{M}(-\underline{q}) &= \int d^3r \cdot \underline{M}(\underline{r}) \cdot e^{i\underline{q}\underline{r}} = \int d^3r \cdot \sum_i \mu(\underline{r}_i) \cdot g(\underline{r}-\underline{r}_i) \cdot e^{i\underline{q}\underline{r}} \\ &= \sum_i \mu(\underline{r}_i) \cdot \int d^3r \cdot g(\underline{r}-\underline{r}_i) \cdot e^{i\underline{q}\underline{r}}\end{aligned}$$

Da außer wenn \underline{r}_i am Rande des Integrationsbereiches liegt

$$\int d^3r \cdot g(\underline{r}-\underline{r}_i) = \int d^3r \cdot g(\underline{r}) \quad ,$$

gilt :

$$\begin{aligned}\underline{M}(-\underline{q}) &= \sum_i \mu(\underline{r}_i) \cdot \int d^3r \cdot g(\underline{r}) \cdot e^{i\underline{q}\underline{r}} \\ &= N \cdot \mu \cdot F(-\underline{q})\end{aligned}\tag{II.38}$$

Der Formfaktor ist also die Fouriertransformierte der Verteilungsfunktion $g(\underline{r}-\underline{r}_i) = g(\underline{r})$. Setzt man (II.35) und (II.37) in (II.33) ein, so erhält man schließlich als Endformel für den doppelt-differentiellen Wirkungsquerschnitt von unpolarisierten Neutronen :

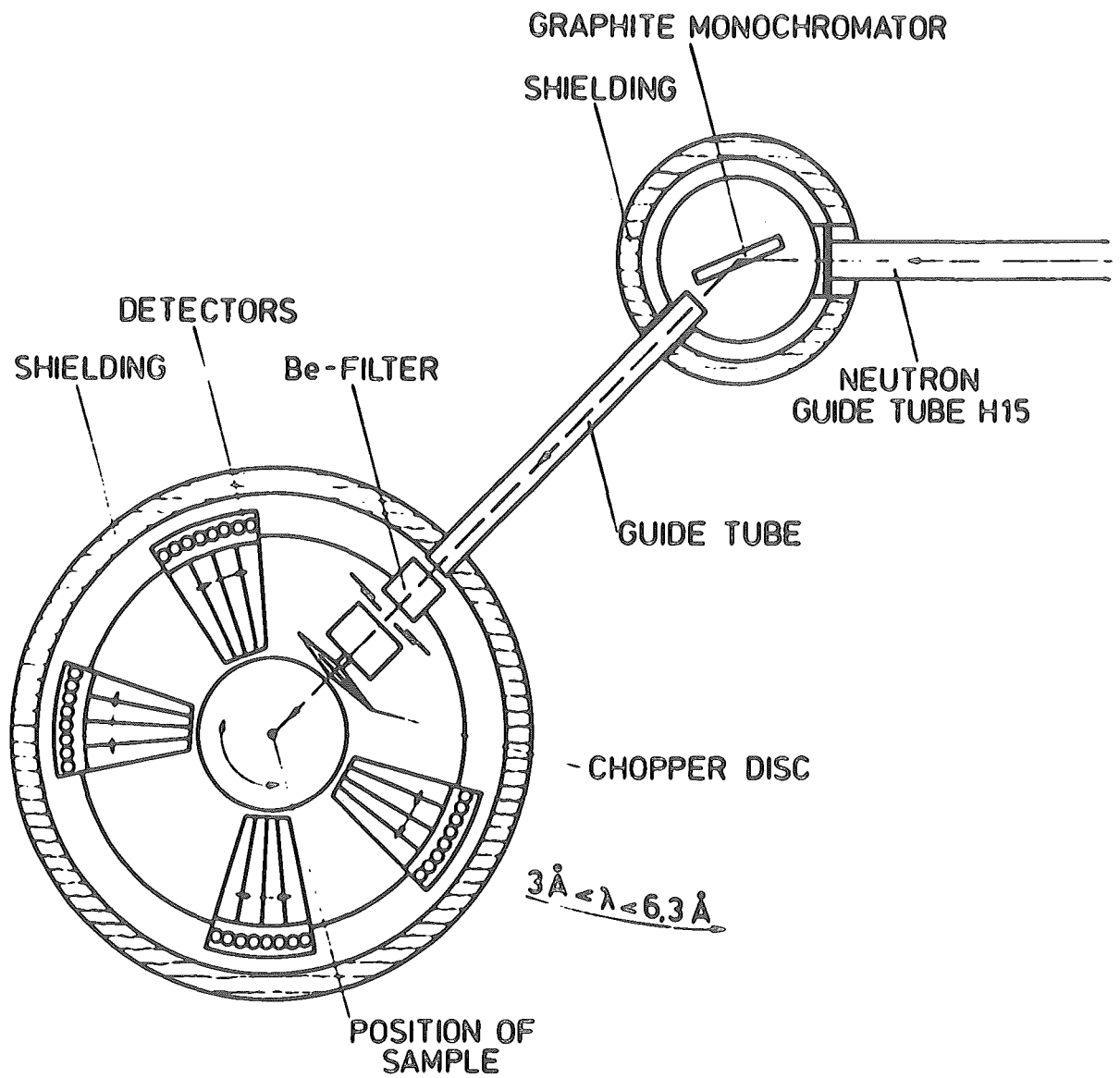
$$\frac{d^2\sigma}{d\hbar\omega d\Omega} = \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{g_N^{\text{re}}}{\mu_B} \right)^2 \cdot \frac{k_1}{k_0} \cdot N \cdot \chi'(0,0) \cdot F^2(\underline{q}) \cdot \frac{\hbar\omega}{1-e^{-\beta\hbar\omega}} \cdot P(\omega)\tag{II.39}$$

II.3 Die Flugzeit-Methode (Time of Flight - TOF)

Die Flugzeit-Methode bietet die Möglichkeit, für verschiedene Winkel gleichzeitig Energiespektren zu messen. Auf diese Weise kann man sich sehr schnell einen Überblick über die Energie- und q-Abhängigkeit der Streuung an einem System verschaffen. Der Nachteil besteht darin, daß in einem Spektrum (ein Winkel) die Energieabhängigkeit mit der q-Abhängigkeit verknüpft ist (siehe Fig. 8). Die Neutronenstreuexperimente für diese Arbeit wurden hauptsächlich an Flugzeitspektrometern durchgeführt. Ihr Aufbau soll in diesem Kapitel beschrieben werden. Ferner soll demonstriert werden, wie ein gegebenes Energiespektrum sich in den Flugzeitmaßstab umrechnet.

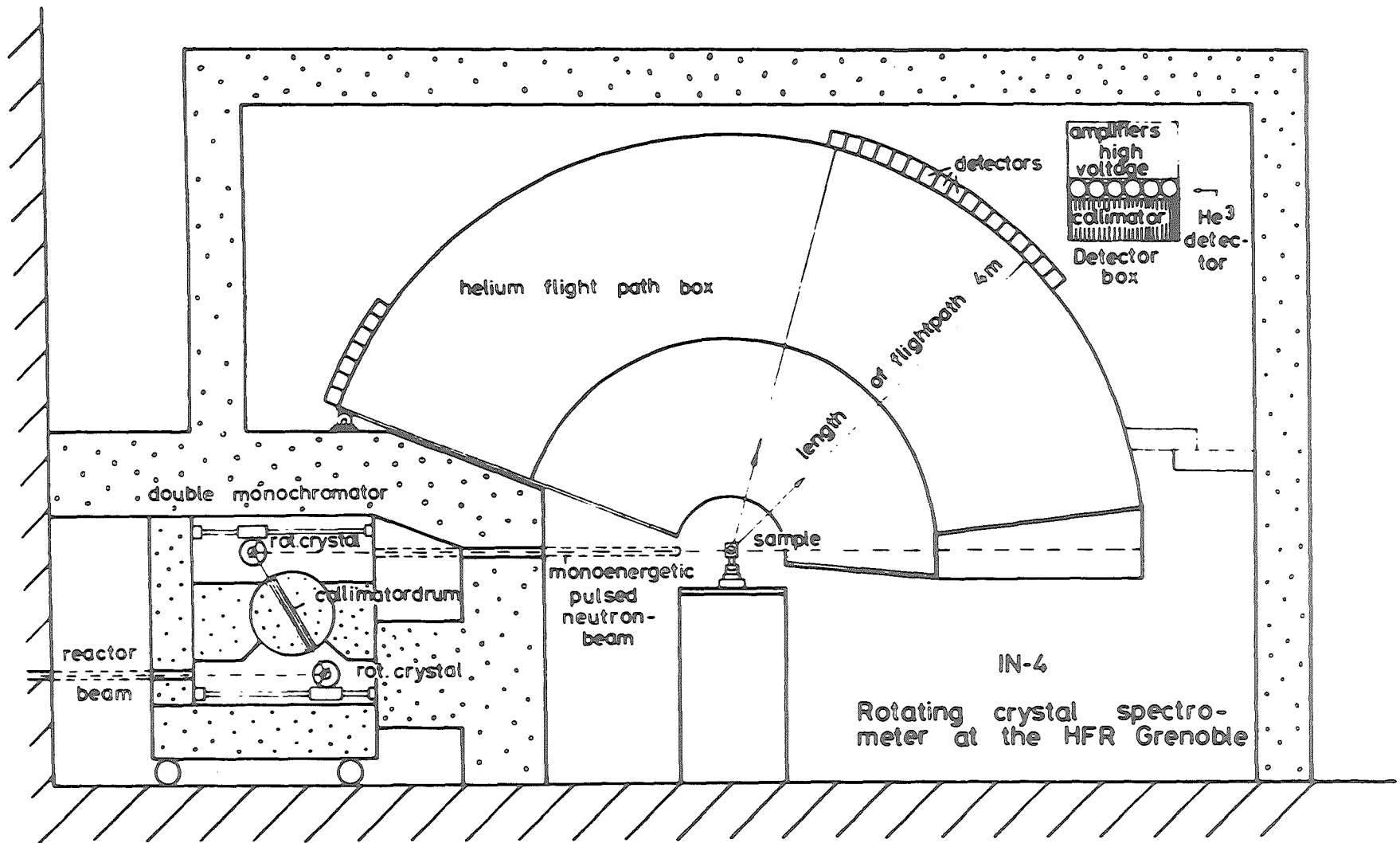
II.3.1. Funktionsweise des Flugzeitspektrometers

In Fig. 9 und Fig. 10 sind die Flugzeitspektrometer D7 und IN4 des Instituts Laue-Langevin (I.L.L.) in Grenoble skizziert, an denen die Experimente ausgeführt wurden. Durch Neutronenleiter gelangen die im Reaktor erzeugten Neutronen zu den Spektrometern. Das kontinuierliche Energiespektrum dieser Neutronen wird im wesentlichen durch die spezifischen Eigenschaften des Neutronenleiters und durch den Ort im Reaktorkore, an dem das Strahlrohr beginnt, bestimmt. Die erste Einheit eines jeden Spektrometers ist ein Monochromator. Im allgemeinen dient dazu ein Einkristall - z.B. Kupfer oder Graphit je nach gewünschter Einfallsenergie. In den Neutronenleiter wird der Monochromatorkristall so eingeschoben, daß entsprechend der Braggbedingung unter einem Winkel nur Neutronen einer diskreten Energie abgelenkt werden. Der zweite wesentliche Bestandteil eines TOF-Spektrometers ist der Chopper. Dieser zerhackt den kontinuierlichen Neutronenstrom in kleine Neutronenpakete, deren Länge ein wesentlicher Faktor des Auflösungsvermögens ist. Diese treffen auf die Probe, die im Zentrum des Spektrometers steht, d.h. im Mittelpunkt des Kreises, auf dem die Detektoren angeordnet sind. Auf diese Weise legen alle Neutronen den gleichen Weg vom Chopper über die Probe zum Detektor zurück. Die Neutronen können an die Probe Energie abgeben oder von der Probe Energie aufnehmen (inelastische Streuung), d.h. sie benötigen entweder mehr oder weniger Zeit als die elastisch gestreuten Neutronen für den Weg von der Probe zum De-



FIGUR 9

Schematisches Bild zum Aufbau des Flugzeitspektrometers D7
am I.L.L. (horizontale Streuebene)



FIGUR 10 : Längsschnitt durch die vertikale Streuebene des Flugzeitspektrometers IN⁴ am I.L.L.

tektor. Am Detektor werden die Neutronen eines 'Paketes' entsprechend ihrer Ankunftszeit von einem Vielkanalanalysator in eine Reihe von Flugzeitkanälen eingeordnet, die eine konstante zeitliche Breite haben. Der Einordnungsrhythmus, d.h. der Zeitpunkt beim Kanal eins zu beginnen, ist direkt mit dem Chopper elektromagnetisch korreliert. Als Detektoren sind heute He^3 -Zählrohre gebräuchlich. Wichtig für jedes Neutronenspektrometer sind zwei Monitore im Primärstrahl, einer vor der Probe zur Normierung des Einfallsschlusses, der andere hinter der Probe zur Bestimmung des Transmissionsvermögens der Probe (vgl. II.4.2).

II.3.2 Energie-Flugzeit-Zusammenhang

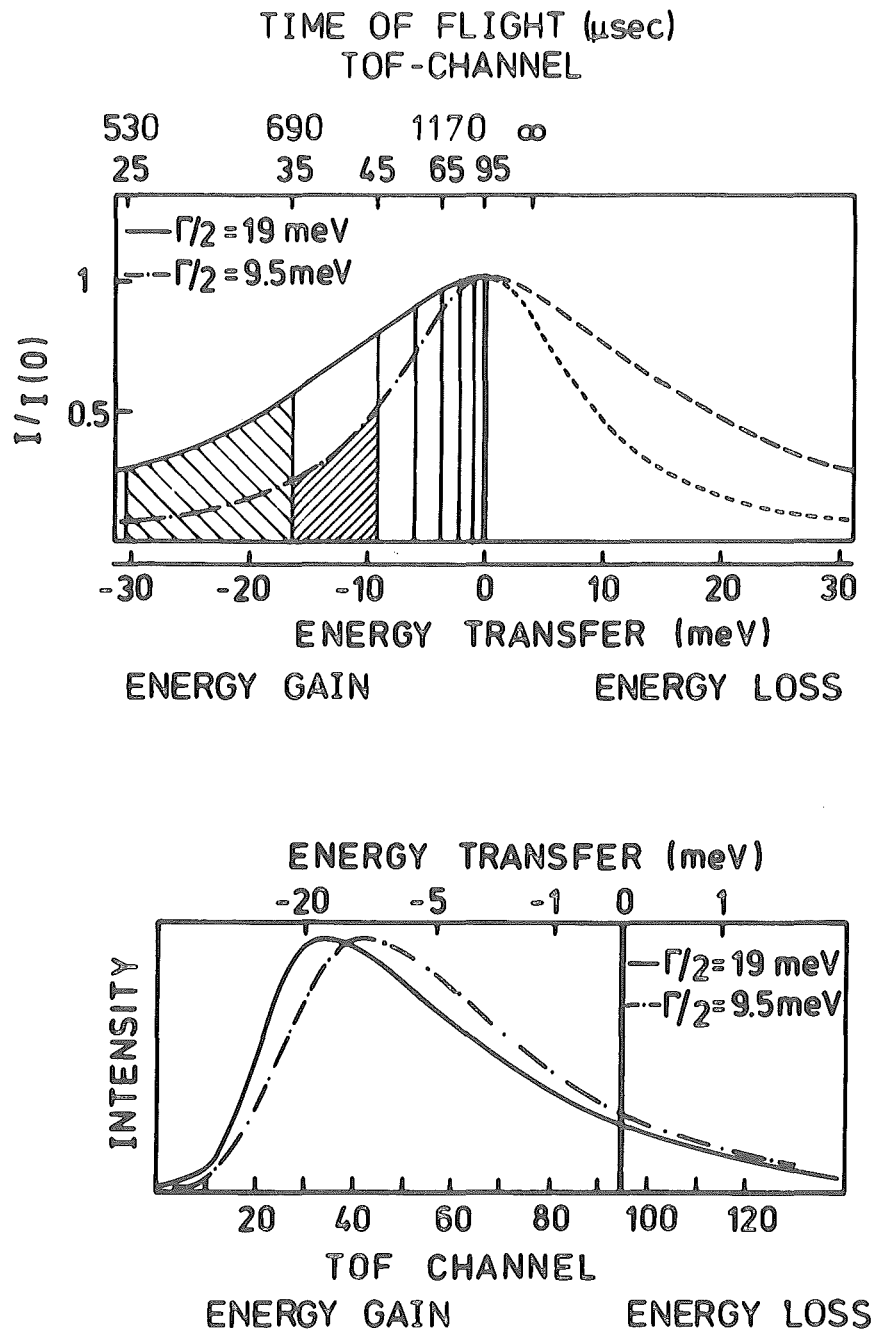
Aus den gegebenen experimentellen Bedingungen - Einfallsenergie E_0 , Abstand Probe-Detektoren S , Abstand Chopper-Probe, Flugzeitkanalbreite Δt und Lage des elastischen Peaks im TOF-Spektrum - lassen sich unmittelbar die Flugzeiten der Neutronen von Probe zum Detektor bestimmen. Wenn t die Flugzeit für die untere Grenze eines TOF-Kanals ist, dann ist $t + \Delta t$ die obere Grenze. Die entsprechenden Neutronenenergien ergeben sich zu

$$E_{\max} = \frac{1}{2} \cdot m_N \cdot \frac{s^2}{t^2} \qquad E_{\min} = \frac{1}{2} \cdot m_N \cdot \frac{s^2}{(t + \Delta t)^2}$$

Jedem Flugzeitkanal kann man eine mittlere Energie $E = (E_{\max} + E_{\min})/2$ und eine Energiebreite ΔE , die energieabhängig ist, zuordnen. Diese Energiebreite läßt sich berechnen zu:

$$\begin{aligned} \Delta E &= E_{\max} - E_{\min} = \frac{1}{2} \cdot m_N s^2 \cdot \left(\frac{1}{t^2} - \frac{1}{(t + \Delta t)^2} \right) \\ &= \frac{1}{2} \cdot m_N s^2 \cdot \frac{t^2 + 2t\Delta t + \Delta t^2 - t^2}{t^2(t + \Delta t)^2} = \frac{1}{2} \cdot m_N \frac{s^2}{t^2} \cdot \frac{2t\Delta t + \Delta t^2}{t^2 + 2t\Delta t + \Delta t^2} \\ &= E_{\max} \cdot \frac{2t\Delta t + \Delta t^2}{t^2 + 2t\Delta t + \Delta t^2} \end{aligned} \quad (\text{II.40})$$

Da $\Delta t \ll t$, können die quadratischen Terme vernachlässigt werden.



FIGUR 11

Graphische Veranschaulichung des Energie-Flugzeit-Zusammenhangs am Beispiel zweier Lorentz-Linien mit verschiedener Breite; im Energiemaßstab sind die beiden Lorentzlinien für $\hbar\omega = 0$ auf 1 normiert, dagegen sind im Flugzeitmaßstab beide quasielastische Linien durch $\int d\hbar\omega \cdot P(\omega) = 1$ normiert.

$$\Delta E \approx E_{\max} \cdot \frac{2\Delta t}{t+2\Delta t} \quad (\text{II.41})$$

Wird auch das lineare Glied vernachlässigt, so gilt:

$$\Delta E \approx E_{\max} \cdot \frac{2\Delta t}{t} = \frac{1}{t^3} \cdot m_N s^2 \Delta t \quad (\text{II.42})$$

Die Energiebreite eines Kanals ist also proportional zu $1/t^3$. In Fig. 11 ist der Zusammenhang zwischen einem Energiespektrum und dem entsprechenden TOF-Spektrum skizziert. Im oberen Teil sind zwei Lorentzkurven im Energiemaßstab gezeichnet, der zugehörige Flugzeitmaßstab ist hinzugefügt. Energiegewinn des Neutrons entspricht negativem Energietransfer ($\hbar\omega = E_0 - E_1$). Die Anzahl der Neutronen, die z.B. in zehn Kanälen registriert werden, ist proportional zu der jeweiligen Fläche unter der Lorentzkurve. Man erkennt, daß die schraffierten Flächen jeweils die größten Teilflächen unter den Lorentzkurven sind. Im unteren Teil von Fig. 11 sind beide Lorentzkurven in der TOF-Skala dargestellt. Die Lage des Maximums entspricht der Lage der schraffierten Teilflächen im oberen Teil. Mit zunehmender Linienbreite verschiebt sich das Maximum mehr auf die Energiegewinnseite. Diese TOF-Spektren entsprechen jedoch nicht vollständig den tatsächlich gemessenen Spektren. Z.B. muß entsprechend Gleichung (II.39) der Bose-Faktor, Formfaktor etc., korrigiert werden. Außerdem sind einige apparative Korrekturen zu berücksichtigen, die im folgenden Kapitel behandelt werden sollen.

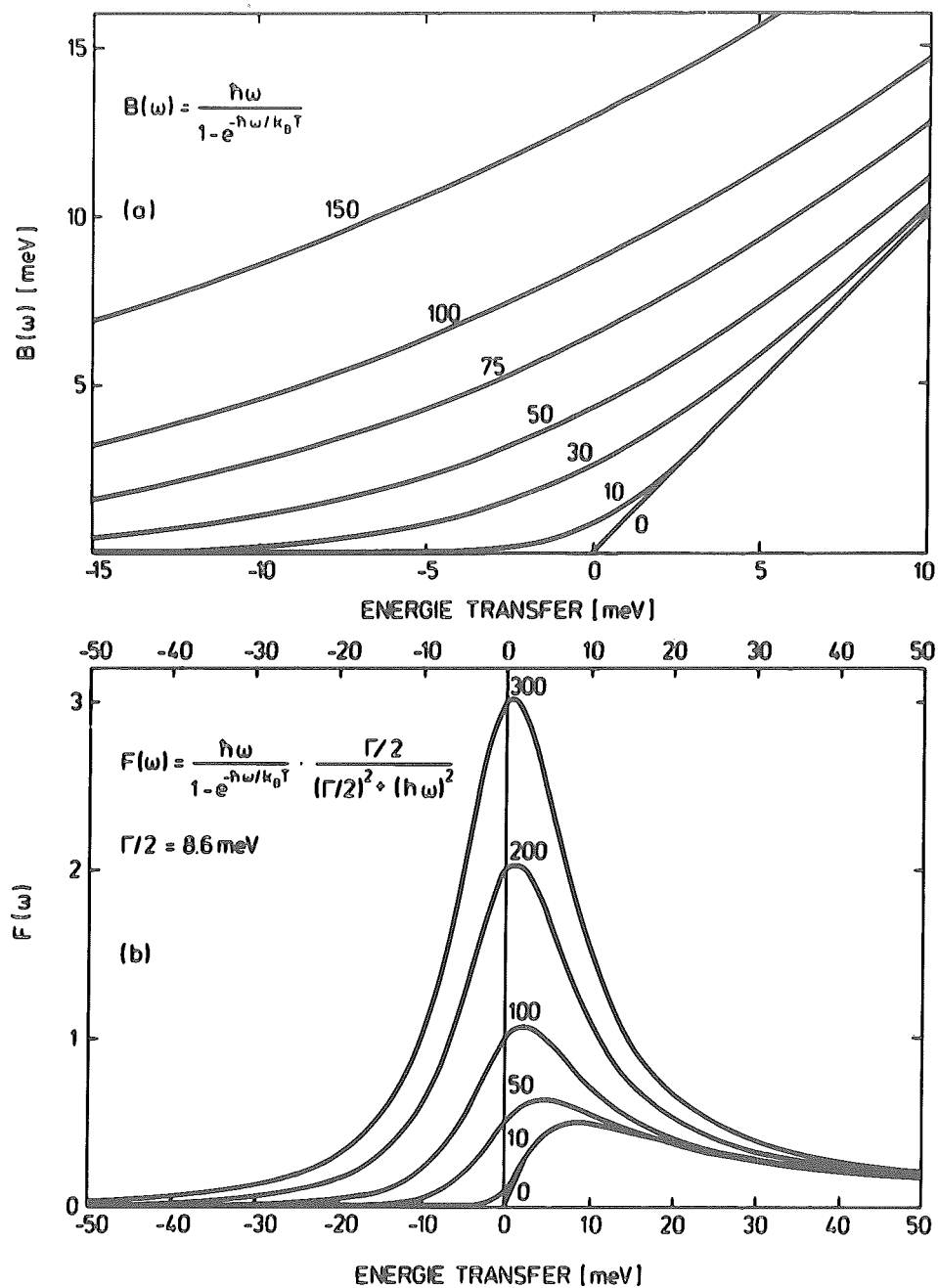
II.4 Korrekturen an Neutronenstreuenspektren

II.4.1 Bose-Faktor

Die Energieabhängigkeit des Wirkungsquerschnitts für magnetische Streuung ist abgesehen von der Spektralfunktion im wesentlichen gegeben durch den sogenannten Bose-Faktor

$$B(\omega) = \hbar\omega / (1 - e^{-\beta\hbar\omega})$$

der in Fig. 12a für verschiedene Temperaturen dargestellt ist. Dieser Faktor hat auf die Energiegewinnseite des Spektrums bei tiefen Temperaturen großen Einfluß, da $\lim_{1/\beta\hbar\omega \rightarrow 0^-} B = 0$.



FIGUR 12

(a) Graphische Darstellung des Bose-Faktors

$$B(\omega) = \frac{\hbar\omega}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}}$$

(b) Veranschaulichung der Asymmetrie bei tiefen Temperaturen einer in der Hochtemperaturnäherung symmetrischen Lorentz-Kurve mit $\Gamma/2 = 8.6 \text{ meV}$. Die Asymmetrie ist eine Folge des Bose-Faktors.

Daher können Energieverteilungen mit einer Linienbreite $\Gamma/2$ auf der Energiegewinnseite nur bei Temperaturen für $k T > \Gamma/4$ gemessen werden. In Fig. 12b ist eine Lorentzkurve der Breite $\Gamma/2 = 8.6 \text{ meV}$ multipliziert mit dem Bose-Faktor für verschiedene Temperaturen dargestellt.

II.4.2 Untergrundkorrektur

Außer der Probe befinden sich noch andere Materialien im Primärstrahl - insbesondere Aluminium als Kryostatschilder oder Probenhülle, Heliumgas als Austauschgas im Kryostaten, Gas im Spektrometerraum, etc. -. Die Neutronen, die von diesen Substanzen aus dem Primärstrahl direkt in die Detektoren gestreut werden, bilden den Hauptanteil des Untergrundes. Dieser läßt sich in zwei Teile gliedern:

- (i) Neutronen, die vor Erreichen der Probe gestreut werden, dies ist der von der Transmission der Probe unabhängige Untergrund.
- (ii) Neutronen, die nach Durchdringen der Probe gestreut werden, dieser Anteil ist transmissionsabhängig.

Der transmissionsunabhängige Untergrund läßt sich direkt messen, indem man statt der Probe ein Cadmiumblech in den Strahl bringt (U_{Cd}). Cadmium hat einen sehr großen Absorptions-Wirkungsquerschnitt, so daß das Transmissionsvermögen praktisch Null ist. Das Transmissionsvermögen für die leere Probenhüllen- bzw. Leermessung sei auf eins normiert. Das Transmissionsvermögen läßt sich dann mittels des Monitors hinter der Probe bestimmen, indem man die Monitoranzeige für die Probenmessung mit der der Untergrundmessung in Relation setzt (normiert auf gleiche Einfallsintensität). Für eine Untergrundmessung U_{gem} gilt:

$$U_{\text{gem}} = U_{\text{Cd}} + U_{\text{Hülle}}^{\text{trans}} \quad (\text{II.43})$$

Der transmissionsabhängige Untergrund $U_{\text{Hülle}}^{\text{trans}}$ ist von der Probe abhängig, insbesondere ist $U_{\text{Hülle}}^{\text{trans}} \neq U_{\text{Probe}}^{\text{trans}}$. Das bedeutet, daß der gemessene Untergrund U_{gem} nicht identisch ist mit dem Unter-

grund U_{Pr} , der wirksam war, als die Probe im Strahl war.

$$U_{Pr} = U_{Cd} + U_{Probe}^{trans} \quad (II.44)$$

Diesen kann man nicht direkt messen, sondern meßbar sind nur U_{gem} , U_{Cd} und das Transmissionsvermögen T_N . Ist der transmissionsabhängige Untergrund linear vom Neutronenfluß hinter der Probe abhängig, so gilt:

$$U_{Probe}^{trans} = T_N \cdot U_{Hülle}^{trans} \quad (II.45)$$

Somit folgt aus (II.44) mit (II.43) und (II.45):

$$\begin{aligned} U_{Pr} &= U_{Cd} + T_N \cdot U_{Hülle}^{trans} \\ &= U_{Cd} + (U_{gem} - U_{Cd}) \cdot T_N \\ &= T_N \cdot U_{gem} + (1 - T_N) \cdot U_{Cd} \end{aligned} \quad (II.46)$$

II.4.3 Absorptionskorrektur

Die Transmission der Probe wird durch zwei Faktoren bestimmt; dem totalen Streuwirkungsquerschnitt σ und dem Absorptionswirkungsquerschnitt σ_{abs} .

$$1 - T_N = N \cdot (\sigma_{abs} + \sigma) \quad (II.47)$$

Hier ist N die Anzahl der Streuer. In diesem Abschnitt soll der Absorptionsanteil behandelt werden. Die Wahrscheinlichkeit, daß ein Neutron vom Kern eingefangen wird, ist von der Geschwindigkeit des Neutrons bzw. dessen Energie oder Wellenlänge abhängig. Es gilt

$$\sigma_{abs} \propto \lambda \propto 1/\sqrt{E}, \quad (II.48)$$

das heißt, mit abnehmender Wellenlänge bzw. zunehmender Energie nimmt der Absorptionswirkungsquerschnitt ab.

Sei I_n der Neutronenstrom, der eine Fläche F durchdringt und $\Delta I(r)$ der Neutronenstrom, der eine Teilfläche ΔF durchdringt. Hierbei sei r der Ort auf der Fläche F . Der Neutronenfluß am Orte r ist dann $\phi_n(r) = \Delta I(r)/\Delta F$. Da für die Absorption die Anzahl der Atome parallel zur Flußrichtung entscheidend ist, genügt es, die durchstrahlte Fläche ΔF zu betrachten, auf die die Atome des Probenvolumens parallel zum Fluß projiziert werden. $N_F(r)$ sei dann die Teilchendichtefunktion für diese Fläche. Betrachtet man wieder die reale Probe, so ist $N_F(r)$ die Anzahl der Teilchen in einer Säule längs des Neutronenflusses mit der Einheitsfläche als Grundfläche. Teilt man diese Säule in kleine Scheiben der differentiellen Dicke ds , so sei die Teilchenzahl in diesen Scheibchen $dN_F(r)$. Für die Flußänderung durch Absorption gilt nun

$$d\phi(r) = -\sigma_{abs} \cdot \phi(r) \cdot dN_F(r) \quad (II.49)$$

Die Lösung der Differentialgleichung ergibt den Neutronenfluß nach Durchdringen der Probe

$$\phi(r) = \phi_0(r) \cdot e^{-\sigma_{abs} \cdot N_F(r)} = \phi_0(r) \cdot T_N(r) \quad (II.50)$$

Im allgemeinen wird $\phi(r)$ als annähernd ortsunabhängig angesehen. $N_F(r)$ ist durch die Probengeometrie gegeben; für den Spezialfall einer Platte ist $N_F(r)$ ebenfalls ortsunabhängig, d.h.

$$\begin{aligned} N_F &= \frac{V \cdot \rho}{M} \cdot 1 \cdot \frac{1}{F} \quad (M : \text{abs. Masse eines Streuers}) \\ &= \frac{1 \cdot \rho}{M} \cdot d \end{aligned} \quad (II.51)$$

Mit $\mu = \frac{1 \cdot \rho}{M} \cdot \sigma_{abs}$, dem linearen Absorptionskoeffizienten folgt für das Transmissionsvermögen eine Platte

$$T_N = e^{-\mu d} \quad (II.52)$$

Die Dicke der Proben sollte nicht größer sein als $d = 1/\mu$. Diese Überlegungen gelten nur für Vorwärtsrichtung. Für gestreute Neutronen wird der Weg in der Probe mit Plattengeometrie i.a.

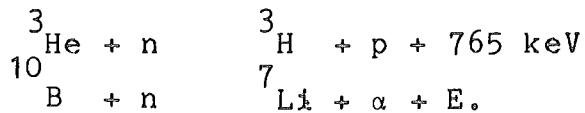
länger. Außerdem ist der Wert für μ nach inelastischer Streuung ein anderer als vor der Streuung, da $\mu \propto \lambda$ ist. Für den Spezialfall einer unendlich ausgedehnten Platte kann man nach endlicher Rechnung eine Formel für die energie- und winkelabhängige Absorption angeben

$$T(k, k', \theta) = \frac{1}{d} \cdot \frac{1}{\frac{\sigma(k')}{\cos 2\theta} - \sigma(k)} \cdot \left(\frac{e^{-\sigma(k) \cdot d} - e^{-\sigma(k') \cdot d / \cos 2\theta}}{\sqrt{e^{-\sigma(k') \cdot d / \cos 2\theta}}} \right) \quad (\text{II.53})$$

$$\cdot (e^{-\sigma(k') \cdot d / \cos 2\theta})^{\pm 1/2} ; \quad \pm \text{ für } 2\theta \lesseqgtr 90^\circ$$

II.4.4 Ansprechwahrscheinlichkeit des Detektors

Die Detektoren bestehen aus einem Rohr, in dessen Zylinderachse sich ein Draht befindet, der als Anode wirkt. In dieses Rohr wird ein Gas eingefüllt, das einen hohen Neutronenabsorptionswirkungsquerschnitt hat. Geeignete Detektorgase sind ^3He mit $\sigma_{n,p} = 5300$ barn und ^{10}B mit $\sigma_{n,\alpha} = 3800$ barn. Die Kernreaktionen lauten:



Die freiwerdende Energie wird den entstehenden Teilchen als Rückstoßenergie mitgegeben. So sind diese in der Lage Ionisationen auszuführen. Die dabei entstehenden freien Elektronen werden im elektrostatischen Feld beschleunigt und treffen auf die Anode. Dies gibt einen Stromimpuls, der indirekt die Zählung von Neutronen ermöglicht. Um eine möglichst große Zählrate zu ermöglichen, ist ein Überdruck des Detektorgases nötig. Der Nachteil des BF_3 -Gases ist die Tatsache, daß Bor giftig ist und deshalb nicht gerne unter Druck in einem Zählrohr aufbewahrt wird.

Durchmesser und Länge der Detektorröhre richten sich nach dem gewünschten Raumwinkel. Verschiedene Detektoren gleicher Bauart haben nicht exakt die gleiche Ansprechwahrscheinlichkeit. Aus diesem Grunde muß man diese mit einer Eichsubstanz, einem starken inkohärenten Streuer wie z.B. Vanadium, bestimmen.

Die Ansprechwahrscheinlichkeit eines Detektors ist von der Energie des Neutrons abhängig, da der Neutronenabsorptionswirkungsquerschnitt nach (II.48) proportional zur Wellenlänge des Neutrons ist. Die Ansprechwahrscheinlichkeit ist von der Dichte des Gases und dem Durchmesser d des Rohrs abhängig.

$$C_D = (1 - e^{-\sigma(n,p/\alpha) \cdot \rho \cdot d \cdot \lambda}) = 1 - e^{-A\lambda} \quad (\text{II.54})$$

Typische Größen für die Konstante A sind 0.22 \AA für die BF_3 -Detektoren des DNS (Diffuse Neutronen-Streuung) am FRJ-2 (Forschungsreaktor Jülich 2) und 0.56 \AA für die He_3 -Detektoren des IN4 und D7 am HFR in Grenoble.

II.5 Phononenkorrektur

In vielen Spektren ist es insbesondere bei hohen Temperaturen schwierig, die Phononenstreuanteile von der magnetischen Streuung zu separieren. Der Wirkungsquerschnitt für einen Ein-Phononen-Prozeß ist im wesentlichen proportional zu b^2/M , wobei b die kohärente Streulänge und M die Masse des Streuers sind. Um an einem Spektrum eines magnetischen Systems eine Phononenkorrektur vorzunehmen, ist es nötig, ein möglichst ähnliches aber diamagnetisches Referenzsystem zu messen. In grober Näherung ist das Verhältnis der Phononenwirkungsquerschnitte dieser beiden Systeme, z.B. CePd_3 und LaPd_3 :

$$P = \frac{\sigma_{\text{LaPd}_3}^{\text{Phonon}}}{\sigma_{\text{CePd}_3}^{\text{Phonon}}} \approx \left(\frac{b_{\text{La}} + 3b_{\text{Pd}}}{b_{\text{Ce}} + 3b_{\text{Pd}}} \right)^2 \cdot \frac{M_{\text{CePd}_3}}{M_{\text{LaPd}_3}}$$

Zieht man das Referenzspektrum mit diesem Faktor P vom Spektrum des magnetischen Systems ab, so erhält man in grober Näherung nur die magnetische Streuung. Beide Spektren müssen zuvor bezüglich Untergrund und Absorption korrigiert worden sein. Diese Näherung ist wegen der q^2 -Abhängigkeit des Phononenwirkungsquerschnitts am besten für kleine Winkel gültig.

II.6 Eichung auf absolute Wirkungsquerschnitte

Um von den gemessenen Zählraten auf die Wirkungsquerschnitte umzurechnen, ist die Durchführung einer Eichmessung nötig. Hierzu ist Vanadium sehr gut geeignet, da es einen großen inkohärenten Wirkungsquerschnitt hat, der gut bekannt ist, $\sigma_V^{\text{ink}} = 5,06 \text{ b} / 30\%$. Wenn N_V und N_{Pr} die Anzahl der Vanadium- und Probenatome im Strahl und C_V und C_{Pr} die Zählraten für Vanadium und Probe ist, so gilt

$$\frac{\sigma_V^{\text{ink}}}{C_V \cdot N_V} = \frac{\sigma_{Pr}}{C_{Pr} \cdot N_{Pr}} \quad (\text{II.55})$$

Die Zählrate C_V erhält man durch Integration (Summation) über die elastische Linie der Vanadium-Messung. Der Umrechnungsfaktor zwischen σ_{Pr} und Zählrate C_{Pr} ist somit:

$$\sigma_{Pr} = D \cdot C_{Pr} = \frac{\sigma_V^{\text{ink}} \cdot N_{Pr}}{C_V \cdot N_V} \cdot C_{Pr}$$

II.7 Überlegungen zu Messungen von Energiespektren

Hier soll kurz diskutiert werden, unter welchen Bedingungen aussagekräftige Messungen durchgeführt werden können. Die Analyse quasielastischer Linien mittels Neutronenstreuung ist durch zwei Faktoren begrenzt.

- (i) Auf der Energiegewinnseite ist die Temperatur die kritische Größe. Entsprechend Kapitel (II.4.1) sind unterhalb einer Temperatur $T \approx T/4$ aufgrund des Bose-Faktors, der für $T \ll \hbar\omega$ Null wird, keine quantitativen Aussagen über Linienbreite und Intensität möglich.
- (ii) Auf der Energieverlustseite - hier ist der Bose-Faktor immer größer als null - wird die Messung durch die Einfallsenergie E_0 begrenzt, d.h. der Energieübertrag $\hbar\omega$ ist immer kleiner

ner als die Einfallenergie E_0 . Somit können auf der Energieverlustseite nur quasielastische Linien mit einer Linienbreite $\Gamma/2 < E_0$ gut beobachtet werden.

Das bedeutet, daß Messungen von Linienbreiten nur dann möglich sind, wenn entweder $\Gamma/2 < 2k_B T$ oder $\Gamma/2 < E_0$. Die gleichen Überlegungen gelten auch für inelastische Linien; es ist lediglich die Linienbreite durch die Lage der inelastischen Linie zu ersetzen.

III. DURCHFÜHRUNG DER EXPERIMENTE

Die Experimente wurden durchgeführt an den IV-Systemen CePd_3 , CeSn_3 , CeBe_{13} , CeCu_2Si_2 , TmSe und YbCu_2Si_2 , zum Vergleich an den diamagnetischen Referenzsystemen YPd_3 , LaPd_3 , YSn_3 , YBe_{13} , YCu_2Si_2 , LaCu_2Si_2 und YSe und außerdem an den "normalen" magnetischen Systemen TbPd_3 , HoSn_3 , TbBe_{13} und TbCu_2Si_2 . Alle Proben waren polykristallin.

III.1 Proben

Die Proben wurden nach ihrer Herstellung unter Argonathmosphäre aufbewahrt, um ihre Qualität über längere Zeit zu garantieren.

III.1.1 Probenherstellung

III.1.1.1 RPd_3 , RSn_3 , RCu_2Si_2

Diese Systeme wurden in einem horizontalen kalten Tiegel - eine Kupferwanne von ca. 4 cm Länge, 1 cm Breite und 0.5 cm Tiefe - unter Argonathmosphäre nach der induktiven Methode aufgeschmolzen. Um eine vollständige Durchmischung zu garantieren, wurden die Proben mehrmals aufgeschmolzen. Nach jedem Aufschmelzen mußte die Probe, die aus einem metallischen Brocken bestand, gewendet werden. Die fertigen Proben wurden gewogen und das Gewicht mit dem Einwaagegewicht verglichen. Für die Experimente wurden nur Proben benutzt, die weniger als 1 % Gewichtsverlust hatten. Die RPd_3 -Systeme konnten ohne Schwierigkeiten unter einer Argonathmosphäre von ca. 400 Torr hergestellt werden. Erwähnenswert ist nur die stark exotherme Reaktion bei CePd_3 , die insbesondere bei größeren Proben (5g - 20g) eine äußerst vorsichtige Handhabung erfordert. Die RSn_3 -Systeme sind unter einer Argonathmosphäre von ca. 1300 Torr problemlos herzustellen. Der Überdruck ist notwendig, da Zinn einen ungünstigen Dampfdruck hat. Probleme traten bei der Herstellung von RCu_2Si_2 -Systemen auf. Versucht man alle drei Komponenten direkt zusammenzuschmelzen, so bildet sich gerne eine kupferreiche Phase, die sich nicht mehr mit der Restschmelze vermischt. Aus diesem Grunde wurden zuerst

die zwei Komponenten Kupfer und Silizium zusammengeschmolzen und anschließend die Seltene Erde oder Yttrium hinzugefügt. Besondere Schwierigkeiten bereitete die Herstellung von YbCu_2Si_2 , da Ytterbium einen hohen Dampfdruck besitzt. Da keine Hochdruckkammer zur Verfügung stand, wurde folgender Weg bei der Herstellung eingeschlagen. Die Kupfer-Silizium-Legierung wird in einem Mörser zerkleinert und aus einem Ytterbiumblock werden Ytterbiumfeillinge hergestellt (0.5 mm Korngröße). Beide Komponenten werden gut vermischt in den kalten Tiegel gegeben; Yb wird mit ca. 4 % Überschuß eingewogen. Diese Mischung wird dann mehrmals in einer Argonatmosphäre von 1300 Torr im Induktionsofen aufgeschmolzen bis der gesamte Ytterbium-Überschuß verdampft ist. Auf diese Weise können gute Proben hergestellt werden.

III.1.1.2 RSe

Die TmSe- und YSe-Proben wurden an der Universität Konstanz von Prof. Dr. E. Bucher nach folgender Methode hergestellt. Die Herstellung verläuft in zwei Schritten:

- (i) Vorreaktion in einer evakuierten Quarzglasampulle bei $700^\circ - 900^\circ \text{C}$.
- (ii) Aufschmelzen im Tantalrohr.

Selen wird in einer Quarzampulle aufgeschmolzen, dann Feillinge der Seltenen Erde hinzugefügt. Anschließend wird die Ampulle, während sie an einer laufenden Pumpe angeschlossen ist, abgeschmolzen. Die Seltene Erde, die während des Abschmelzens auf der festen Selenschmelze lag, kann durch Umdrehen der abgeschlossenen, evakuierten Ampulle leicht getrennt werden. Die Ampulle wird dann mit leichter Neigung (ca. 20°) in einen Heizofen gelegt. Wichtig ist, daß die Seltene Erde nicht mit der nun flüssig werdenden Selenschmelze in Berührung kommt; denn dies führt zu einer stark exothermen Reaktion, bei der das Quarzglas durchschmilzt. Die Ampulle wird dann langsam im Ofen bis 600°C aufgeheizt. Das verdampfende Selen reagiert dabei langsam mit der Seltenen Erde. Ist alles Selen verdampft, wird das Material mehrmals gut durchgeschüttelt und dann wieder gut durchgeheizt,

damit ein möglichst gut durchreagiertes Produkt entsteht. Es ist nützlich, das Material in einer Ampulle bis zu einer Endtemperatur von ca. 900 °C aufzuheizen. Diese Endtemperatur ist jedoch vom System abhängig.

Die Vorreaktion ist in dieser Endphase äußerst kritisch. Einerseits ist eine möglichst hohe Temperatur erwünscht, um ein gut durchreagiertes Produkt zu erhalten; andererseits kann das Überschreiten der kritischen Endtemperatur zu einer Reaktion mit dem Quarz führen, die unbedingt vermieden werden muß. Tritt eine Reaktion mit dem Quarz ein, so trübt sich das Quarzglas. Es ist daher ratsam, in der Endphase die Quarzampulle ständig zu beobachten und das Quarzglas bei der leichtesten Trübung sofort aus dem Ofen zu nehmen.

Dieses Reaktionsprodukt wird in ein an einem Ende zugeklemmtes Tantalrohr geschüttet, das anschließend verschlossen wird, allerdings nicht vakuumdicht, da das Tantalrohr während des Aufschmelzens evakuiert sein muß. Das Aufschmelzen geschieht in einem Hochfrequenzofen, entweder induktiv oder indem das Tantalrohr in einen Hochfrequenzstromkreis eingefügt wird.

III.1.1.3 RBe₁₃

Die RBe₁₃-Proben wurden von Prof. Dr. Meyer an der Universität von Straßburg hergestellt /31/.

III.1.2 Probencharakterisierung

Um die Qualität der hergestellten Proben zu testen, wurden routinemäßig Röntgen-Diffraktometer-Diagramme bei Zimmertemperatur aufgenommen. Diese Messungen ermöglichten, Verunreinigungsphasen zu erfassen, die mehr als zwei Prozent der Gesamtprobe einnehmen. In Ergänzung wurden in einigen Fällen Metallschliffe hergestellt, auf denen durch Ätzen die verschiedenen Phasen sichtbar gemacht werden konnten.

III.1.2.1 RPd_3

Die Diffraktometer-Diagramme zeigten keinerlei Strukturen, die nicht den RPd_3 -Reflexen zugeordnet werden konnten. Die Schliffbilder bestätigten diese Aussage. Es waren lediglich kleine feine nadelförmige Ausscheidungen zu sehen, die Verunreinigungen von weniger als 1 % zuzuordnen sind (Fig. 13). Der Gitterparameter von CePd_3 hatte den Wert $a = 4.123 \text{ \AA}$.

III.1.2.2 RSn_3

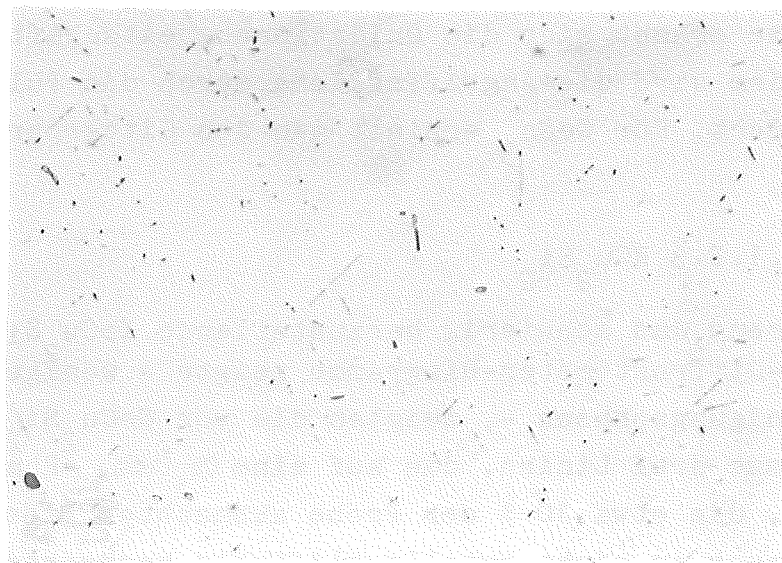
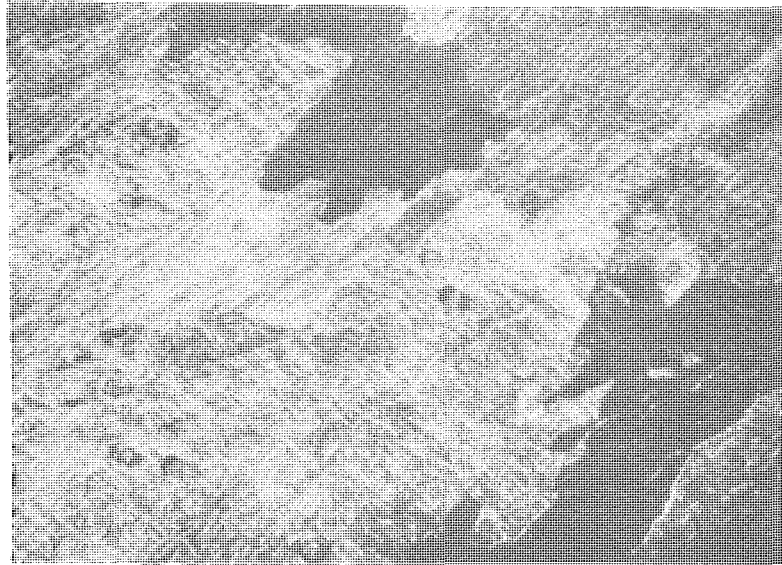
In den Diffraktometer-Diagrammen konnten kleine Reflexe beobachtet werden, die einer Zinn-Phase zugeordnet werden konnten. Ihr Anteil an der Probe betrug etwa 3 %. Die RSn_3 -Verbindungen oxidieren leicht an Luft unter Ausscheidung einer Zinn-Phase. Daher ist es wahrscheinlich, daß die Zinn-Phase beim Mahlen zu einem sehr feinen Pulver entstand, denn durch die entstehende Wärme erhöht sich die Oxidationsbereitschaft der Probe und ausserdem wird die Angriffsfläche durch die Pulverisierung vergrößert. Für CeSn_3 erhielt man den Gitterparameter $a = 4.721 \text{ \AA}$.

III.1.2.3 RCu_2Si_2

Während das schwierig herzustellende YbCu_2Si_2 recht gute Röntgen-Diffraktometer-Diagramme zeigte - weniger als 3 % Verunreinigungsphasen -, zeigten die von CeCu_2Si_2 erstellten Diagramme drei Linien, die auf eine Ce_2CuSi_3 -Phase schließen liessen, die etwa 10 % der Probe ausmachte. Diese zweite Phase konnte auch in einem Metallschliffbild beobachtet werden. Für YbCu_2Si_2 erhielt man die Gitterparameter $a = 3.927 \text{ \AA}$, $c = 9.997 \text{ \AA}$ und für CeCu_2Si_2 $a = 4.103 \text{ \AA}$, $c = 9.94 \text{ \AA}$.

III.1.2.4 RSe

Es waren TmSe , YSe und LaSe hergestellt worden. TmSe und YSe zeigten keine Reflexe von Verunreinigungsphasen; dagegen war die "LaSe"-Probe ein Gemisch mehrerer Phasen und gänzlich unbrauchbar. Der Gitterparameter von TmSe betrug $a = 5.711 \text{ \AA}$.



FIGUR 13 :

Metallschliffbilder von CePd_3 (geätzt mit Königswasser)

oben : Vergrößerung 50 : 1

Es sind die einzelnen Körner sichtbar.

unten: Vergrößerung 1000 : 1

Das Bild zeigt ein einzelnes Korn mit feinen stäbchenförmigen Ausscheidungen.

III.2 Neutronenstreuexperimente

Die Energiespektren wurden an Flugzeitspektrometern am Hochflußreaktor des ILL in Grenoble aufgenommen. Um Ordnungsstrukturen von TmSe bei tiefen Temperaturen zu untersuchen, wurde ferner ein Neutronendiffraktometerexperiment am FRJ-2 der KFA Jülich durchgeführt.

III.2.1 Experimente am TOF-Spektrometer D7 (kalte Neutronen, 3.5 meV)

Außer CeBe_{13} und YBe_{13} wurden alle Proben in einem Mörser zerkleinert und in Aluminium-Hüllen gefüllt, die Plattenform mit den Ausmaßen $20 \times 45 \times d \text{ mm}^3$ besaßen ($d = 2$ oder 5). Das reale Probenvolumen war in allen Fällen etwa $2/3$ des Hüllenvolumens (Schüttungsfaktor). Da CeBe_{13} und YBe_{13} giftig sind, wurden, um ein Einatmen auszuschließen, größere Brocken dieser Materialien in einem ähnlichen Behälter mit einer Dicke $d = 10 \text{ mm}$ verpackt.

In der folgenden Tabelle ist aufgezeigt, welche Systeme in welchem Temperaturbereich gemessen wurden:

Systemgruppe	Temperaturbereich	IV-System	diamag.System	magn.System
RPd_3	30 - 300 K	CePd_3	YPd_3 LaPd_3	TbPd_3
	30 - 240 K			
RCu_2Si_2	5 - 300 K	CeCu_2Si_2 YbCu_2Si_2	YCu_2Si_2 LaCu_2Si_2	TbCu_2Si_2
	30 - 300 K			
	120 - 300 K			
	5 - 220 K			
RSn_3	30 - 300 K	CeSn_3	YSn_3 LaSn_3	HoSn_3
	120 - 300 K			
	30 - 220 K			
RSe	1.5 - 300 K	TmSe	YSe	
RBe_{13}	30 - 300 K	CeBe_{13}	YBe_{13}	TbBe_{13}

Außer diesen Probenmessungen wurden folgende Messungen, die für die Untergrundkorrekturen oder Eichung nötig sind, durchgeführt: Vanadium + zugehörige Untergrundmessung für jeden Versuchsaufbau und bei einem Versuchsaufbau auch für verschiedene Temperaturen, Messungen der Hüllen für die Temperaturen, bei denen die Proben gemessen wurden, und Cadmium-Messungen für dieselben Temperaturen.

Zur Eichung ist es im allgemeinen ausreichend, Vanadium nur bei einer Temperatur zu messen, da erwartungsgemäß keine Temperaturabhängigkeit der inkohärenten elastischen Streuung zu beobachten war. Unter der Annahme, daß die verschiedenen Hüllen gleicher Dicke etwa den gleichen Beitrag zum Untergrund liefern, wurden für jeden der drei verschiedenen Hüllentypen nur je eine leere Hülle als Untergrundmessung ins Spektrometer eingebaut. Um eine bessere transmissionsabhängige Untergrundkorrektur durchführen zu können (vgl. Kapitel II.4.2), wurde statt der Probe ein Cadmiumblech als Neutronenabsorber in die Hülle eingesetzt. Auf diese Weise kann in recht guter Näherung der transmissionsunabhängige Untergrund ermittelt werden. Ebenso wie für den Hüllenuntergrund ist für diesen Teiluntergrund die Messung bei allen Temperaturen unbedingt nötig.

Die Wahl des Hüllentyps, also die Probendicke ist von der Absorption der Probe abhängig (vgl. Kapitel II.4.3). So wurden zum Beispiel für die stark absorbierenden Systeme TmSe , YSe , YbCuSi_2 und alle Tb- und Ho-Verbindungen die dünnen Hüllen ($d = 2 \text{ mm}$) benutzt. CeBe_{13} und YBe_{13} haben fast gar keine Absorption ($\mu < 0.0008 \text{ cm}^{-1}$) und konnten daher in dickeren Hüllen gemessen werden. ($d = 10 \text{ mm}$).

Der große Nachteil von Messungen mit kalten Neutronen ist die Tatsache, daß im wesentlichen nur die Energiegewinnseite des Spektrums beobachtet wird. Daher und wegen des Bose-Faktors ist die Beobachtung breiter quasielastischer Linien bei tiefen Temperaturen nicht möglich (vgl. Kapitel II.7 und Fig. 12). Aus diesem Grunde wurden zusätzliche Messungen mit thermischen Neutronen bei tiefen Temperaturen durchgeführt.

III.2.2 Experimente am TOF-Spektrometer IN4 (therm. Neutronen, 12.5 meV)

Warum überhaupt mit kalten Neutronen experimentiert wurde, wird sofort klar, wenn man die Neutronenflüsse am Ort der Probe vergleicht: $6 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$ am D7 und $4 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$ am IN4. Das bedeutet für das IN4 bei Benutzung von zehnmal größeren Proben eine zehnmal längere Meßzeit. Daher konnten Experimente mit thermischen Neutronen nur an einer Systemgruppe durchgeführt werden. Die Spektren von YbCu_2Si_2 und von dem Referenzsystem LaCu_2Si_2 wurden bei 30 K, 15 K und 5 K, von CeCu_2Si_2 nur bei 5 K und 30 K gemessen. Untergrunds- und Eichmessungen wurden nach dem gleichen Schema wie am D7 durchgeführt.

III.2.3 Diffraktometermessungen

Da bei 1.5 K am D7 für TmSe Überstrukturreflexe gefunden worden sind, die auf magnetische Ordnung hindeuteten, wurde als Ergänzung am SV7 ein Diffraktometerexperiment bei 1.8 K und 300 K durchgeführt.

III.3 Röntgendiffraktometrie

Für CePd_3 und TbPd_3 wurden im Temperaturbereich von 78 K bis 300 K Röntgendiffraktometerdiagramme aufgenommen, aus denen die Gitterparameter bestimmt wurden. Die Messungen wurden an einem Siemens Diffraktometer mit einer Kupfer-Röhre als Strahlungsquelle und einem Kryostaten der Firma Oxford-Instruments im Institut für Materialentwicklung des IFF/KFA durchgeführt.

IV RESULTATE

Bevor aus den Rohspektren quantitative Aussagen zu gewinnen sind, müssen sie einigen Korrekturen unterworfen werden. Diese sind im Kapitel II besprochen worden. Hier sollen am Beispiel von TmSe bei 120 K die Entwicklungsstufen nach sukzessiver Durchführung der Korrekturen angezeigt werden (Fig. 14). Im Teil a der Fig. 14 sind die Rohspektren der Probe + Hülle, der Hülle und Cadmium + Hülle dargestellt. Aus diesen Spektren läßt sich ein untergrunds- (vgl. II.4.2) und absorptionskorrigiertes (vgl. II.4.3) TOF-Spektrum erzeugen (Fig. 14b). Die Flugzeitspektren werden dann in Energiespektren transformiert und zwar für je einen Winkel ein Spektrum. Das bedeutet, daß zu jedem Energieübertrag $\hbar\omega$ ein anderes q gehört (vgl. Fig. 8). Anschließend werden die energieabhängige Ansprechwahrscheinlichkeit des Detektors (vgl. II.4.4) und der Faktor k_1/k_0 (vgl. Glg. (II.39)) korrigiert. Diese beiden Korrekturen heben sich etwa auf. Auf diese Weise erhält man die in Fig. 14c dargestellte Streufunktion $S(\theta, \omega)$. Die in diesem Kapitel gezeigten Spektren sind alle vom Typ der Fig. 14c; das Fitprogramm wurde dagegen meistens auf phononkorrigierte Spektren angewandt (vgl. II.5). Interessiert man sich für die Spektralfunktion der magnetischen Streuung, können weitere Korrekturen durchgeführt werden, z.B. erhält man nach Korrektur des Faktors $1/(1-\exp(\hbar\omega/k_B T)) \cdot 1/\beta$ (vgl. Glg. (II.39)) und des Formfaktors $F^2(q)$ direkt eine Größe $\bar{\chi}''(\theta, \omega)$, die proportional zur dynamischen Suszeptibilität $\chi''(\theta, \omega)$ ist (Fig. 14d).

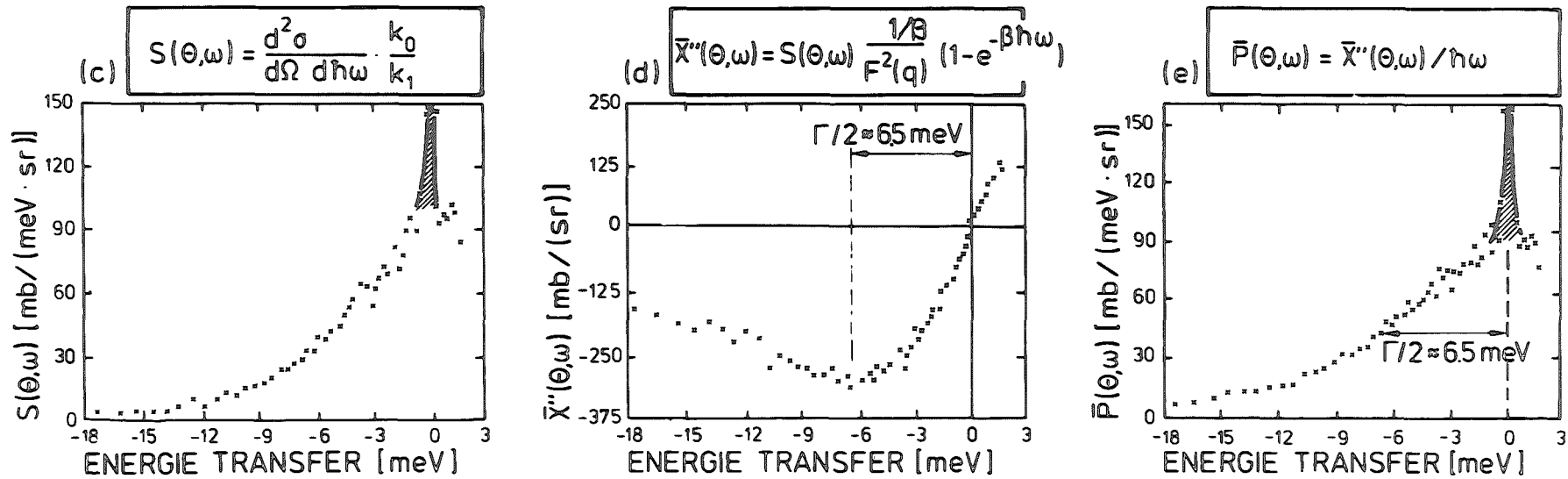
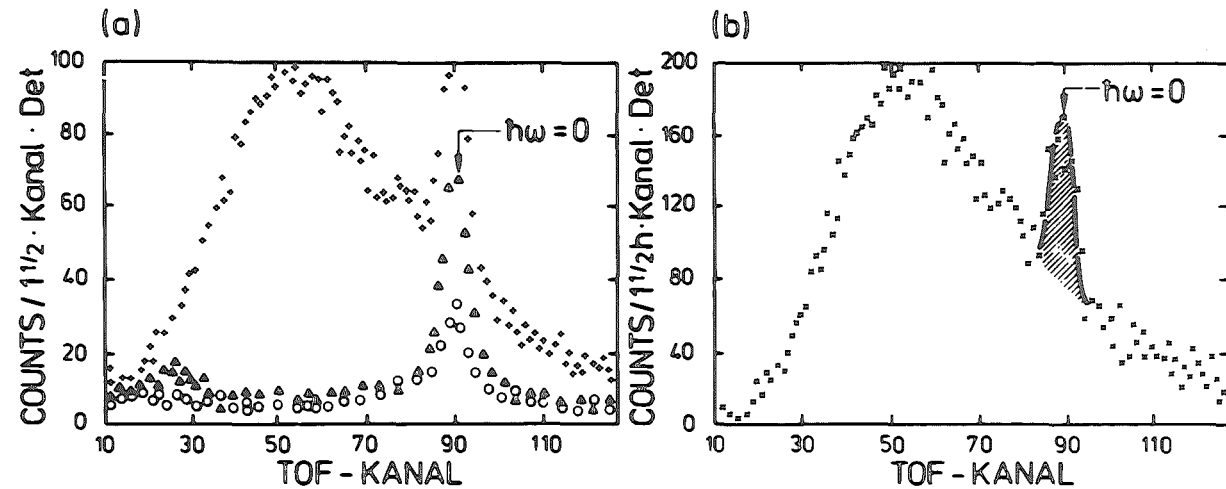
$$\bar{\chi}''(\theta, \omega) = \frac{1}{\pi} \cdot \hbar \cdot N \cdot \chi''(\theta, \omega)$$

Ihr Minimum gibt die Linienbreite $\Gamma/2$ der Spektralfunktion $P(\theta, \omega)$ an. Korrigiert man schließlich den Faktor $\hbar\omega$, so hat man die auf 1 normierte Spektralfunktion $P(\omega)$ multipliziert mit der statischen Suszeptibilität $\chi'(0,0)$ herauspräpariert (Fig. 14e).

Die Fits wurden entsprechend Glg. (II.39) durchgeführt. Hierbei wurde als Spektralfunktion eine Summe von Lorentzkurven gewählt:

$2\theta = 20^\circ$
 $T = 120\text{K}$

- + TmSe (Originalspektrum)
- ▲ leere Probenhülle
- Cadmium in Probenhülle
- × Untergrund und Absorption korrigiertes Spektrum für TmSe



FIGUR 14 : Verschiedene Arten der Darstellung von Neutronenstreuungsspektren am Beispiel des TmSe bei 120 K. Der inkohärente Anteil der Streuung ist schraffiert.

$$P(\omega) = \sum_i a_i \cdot \frac{\Gamma_i/2}{(\Gamma_i/2)^2 + (\hbar\omega)^2} + \sum_j \frac{a_j}{2} \cdot \left(\frac{\Gamma_j/2}{(\Gamma_j/2)^2 + (\hbar\omega + \Delta E)^2} + \frac{\Gamma_j/2}{(\Gamma_j/2)^2 + (\hbar\omega - \Delta E)^2} \right)$$

mit

$$\sum_i a_i + \sum_j a_j = 1$$

Die statische Suszeptibilität wurde entweder fest vorgegeben (aus entsprechenden Messungen) oder als Fitparameter variabel gehalten.

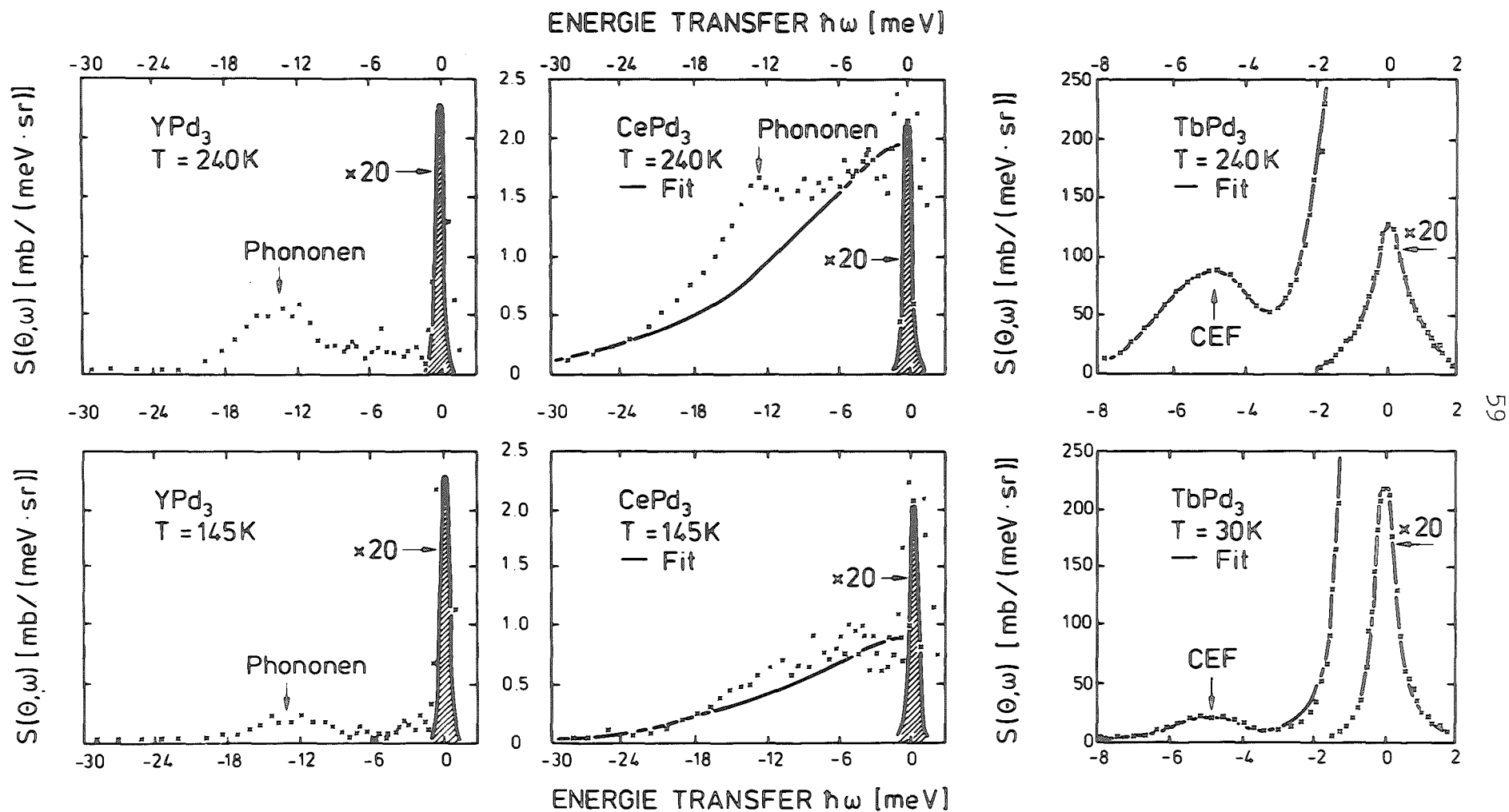
IV.1 RPd₃

Als erstes sollen die RPd_3 -Verbindungen behandelt werden. Vieles, was für diese ausführlich³ besprochen wird, gilt auch für die anderen Systemgruppen und wird dort nicht nochmals wiederholt.

IV.1.1 Spektren

In Fig. 15 sind für je zwei Temperaturen Spektren von YPd_3 , CePd_3 und TbPd_3 dargestellt. Für YPd_3 sieht man bei dem Energieübertrag $\hbar\omega = 0$ Intensität von der inkohärenten Streuung (vgl. II.1.1) und zwischen -5 und -20 meV Intensität durch Phononenstreuung. Dagegen kann man für CePd_3 ein zusätzliches breites³ quasielastisches Spektrum magnetischen Ursprungs beobachten. Der beste Fit für diese magnetische Streuung ist in Fig. 15 in die CePd_3 -Spektren eingezeichnet.

Ein markanter Unterschied zwischen magnetischer Streuung und Phononenstreuung ist die q -Abhängigkeit der Intensitäten: ansteigend mit q^2 für Phononen und leicht abfallend entsprechend dem magnetischen Formfaktor $F^2(q)$ für magnetische Streuung. In Fig. 16 werden Spektren von YPd_3 und CePd_3 bei 240 K für zwei verschiedene q -Werte im Energieintervall -4 bis -28 meV gezeigt. Die Intensitäten für YPd_3 sind mit dem q^2 -Gesetz für Phononen konsistent. In den CePd_3 -Spektren ist fast keine Intensitätserhöhung



59

FIGUR 15 : Untergrundkorrigierte Spektren für die R-Pd₃-Systeme. Die inkohärenten Anteile sind schraffiert.

$2\theta = 20^\circ$

für kleine Energieüberträge und für $|\hbar\omega| > 20$ meV festzustellen. Die zusätzliche Streuung ist also eindeutig magnetischer Natur. Legt man die Fitkurve für die magnetische Streuung zugrunde, so genügt die Restintensität zwischen -5 und -20 meV dem q^2 -Gesetz für Phononenstreuung.

Für TbPd₃ ist eine quasielastische Energieverteilung zu beobachten, die jedoch wesentlich schmaler ist als bei CePd₃. Ferner ist bei -5.5 meV eine inelastische Linie sichtbar, die einem magnetischen CF-Übergang zugeordnet werden kann.

IV.1.2 Fits

In den Fits wurde eine Faltung der Spektralfunktion (Lorentzkurven) mit der Auflösungsfunktion für die entsprechende experimentelle Anordnung vorgenommen. Als Auflösungsfunktion diente das elastische Spektrum eines stark inkohärent streuenden diamagnetischen Systems, z.B. LaCuSi₂ oder LaPd₃. Die CePd₃-Spektren wurden zunächst mit einer quasielastischen Linie gefittet, also mit zwei Fitparametern: der Linienbreite $\Gamma/2$ der Lorentzkurve und ihrer Intensität, die entsprechend Glg. (II.39) bei bekanntem Formfaktor proportional zu der statischen Suszeptibilität $\chi'(0,0)$ sein sollte. Die TbPd₃-Spektren ließen sich am besten mit einer quasielastischen und zwei inelastischen Linien bei 0.85 und 5.5 meV fitten. In Fig. 17 sind die quasielastischen Linienbreiten in Abhängigkeit der Temperatur für CePd₃ und TbPd₃ aufgetragen. Für CePd₃ beträgt die Linienbreite etwa 20 meV und ist nahezu temperaturunabhängig. Für Temperaturen unter 100 K ist nur die qualitative Aussage möglich, daß die Linienbreite z.B. bei 30 K größer als 6 meV sein muß (vgl. II.7). Ein völlig anderes Verhalten zeigt dagegen TbPd₃; hier ist die Linienbreite bei 300 K fast zwei Größenordnungen kleiner als in CePd₃ und das Temperaturverhalten entspricht nahezu dem Korringa-Verhalten, d.h. die Linienbreite nimmt linear mit fallender Temperatur ab. Allerdings bleibt für $T \rightarrow 0$ K eine Restlinienbreite von 0.16 - 0.21 meV bestehen. Dies ist in Einklang mit klaren Strukturen in diesem Energiebereich bei Tunnelexperimenten /32/. Vermutlich

deutet diese Restlinienbreite auf eine Ordnungstemperatur von ca. 2 K hin, was auch gut mit Aussagen aus der statischen Suszeptibilität χ_a übereinstimmt. Die auf das volle Moment des Ce^{3+} -Ions (3.92 barn) normierte Intensität ist in Abhängigkeit der Temperatur ebenfalls in Fig. 15 dargestellt. Die durchgezogene Linie gibt die aus der statischen Suszeptibilität erwarteten Werte an ($\chi_{\text{CePd}_3}(0,0,T) / \chi^{\text{Curie}}(0,0,T)$; vgl. Fig. 2). Die Meßpunkte liegen insbesondere für tiefere Temperaturen unterhalb der erwarteten Werte, aber innerhalb der Meßgenauigkeit. Für die TbPd_3 -Spektren ergibt sich das volle Moment des Tb^{3+} -Ions (57.49 barn).

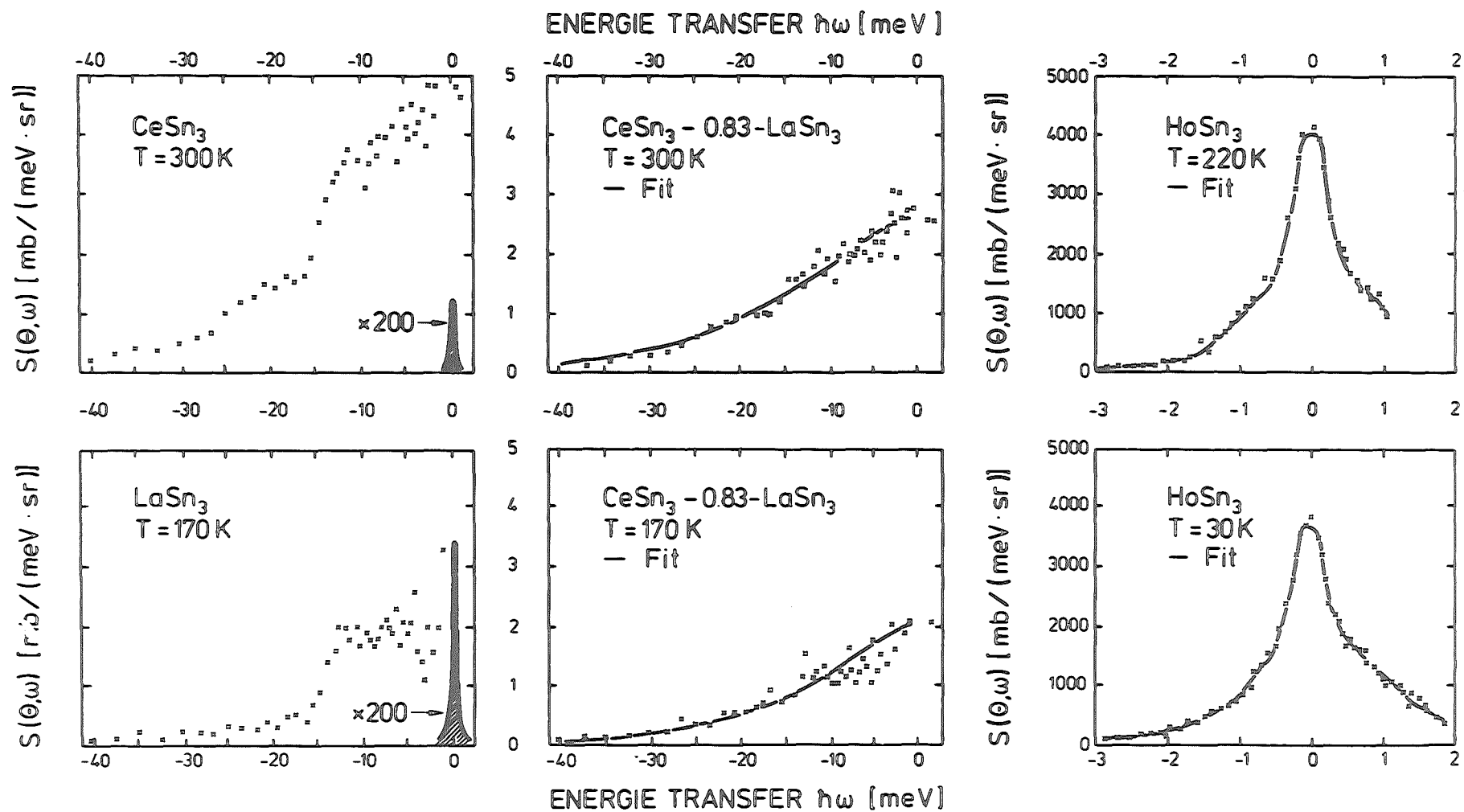
Betont werden soll noch einmal die außerordentliche Größe der quasielastischen magnetischen Linienbreite für CePd_3 mit ihrem anomalen Temperaturverhalten. Die große Linienbreite macht eine Kristallfelddaufspaltung unbeobachtbar, die bei etwa 10 meV erwartet wird. Ob trotzdem das Hinzuziehen von CF-Effekten nützlich ist, soll im Kapitel V diskutiert werden.

IV.2 RSn_3

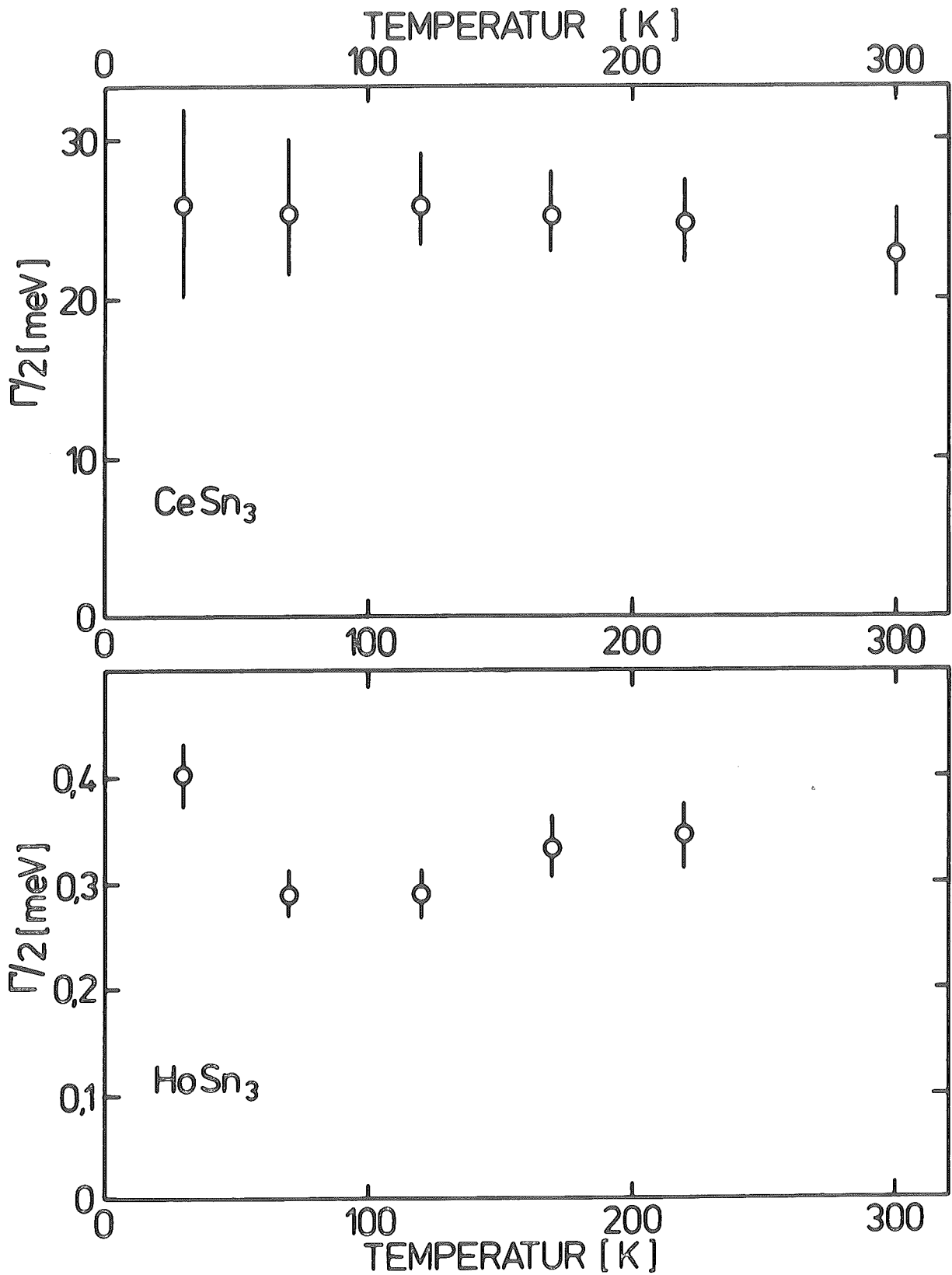
IV.2.1 Spektren

Für diese Systemgruppe werden in Fig. 18 repräsentative Spektren von CeSn_3 , LaSn_3 und HoSn_3 gezeigt. Wiederum ist es möglich, eindeutig magnetische Streuung zu identifizieren, die eine breite Energieverteilung hat. Die Phononenstruktur ist jedoch wesentlich undurchsichtiger; insbesondere bringen niederenergetische Phononen eine gewisse Ungenauigkeit bei der Trennung von Phononen- und magnetischer Streuung mit sich.

Die Spektren von HoSn_3 zeigen eine quasielastische Verteilung, deren Breite scheinbar temperaturunabhängig ist. Klare Kristallfeldübergänge sind nicht sichtbar; aber die auch bei 30 K noch um 3 meV verbreiterte Energieverteilung läßt vermuten, daß in dieser Linie Kristallfeldübergänge enthalten sind, zumal das Ho^{3+} -Ion mit $J = 8$ 17-fach entartet ist.



FIGUR 18 : Untergrundkorrigierte Spektren für die R-Sn₃-Systeme. Die inkohärenten Anteile sind schraffiert.
 $2\theta = 20^\circ$



FIGUR 19 :

Temperaturabhängigkeit der quasielastischen Linienbreiten $\Gamma/2$ von CeSn_3 und HoSn_3

IV.2.2 Fits

Um Fits der CeSn_3 -Spektren zu ermöglichen, mußte zunächst eine Phononenkorrektur durchgeführt werden (vgl. II.5). Dann wurden die Spektren mit einer quasielastischen Linie und der von der Suszeptibilität erwarteten Intensität gefittet. Für zwei Temperaturen sind die besten Fits zusammen mit den phononenkorrigierten Spektren in Fig. 18 aufgezeigt. Die HoSn_3 -Spektren konnten mit einer quasielastischen und einer inelastischen Linie bei 0.8 meV gefittet werden.

Die Resultate sind in Fig. 19 zusammengefaßt. Die Linienbreite für CeSn_3 zeigt ähnliches Verhalten wie für CePd_3 . Sie ist mit 25 meV sehr groß und temperaturunabhängig. Die quasielastische Linienbreite von HoSn_3 ist wiederum fast zwei Größenordnungen kleiner als von CeSn_3 ; jedoch zeigt sie kein Korringa-Verhalten. Der Grund liegt wahrscheinlich darin, daß in der quasielastischen Linie des Fitspektrums in Wirklichkeit noch inelastische Kristallfeldübergänge enthalten sind. Der magnetische Wirkungsquerschnitt für HoSn_3 ist in guter Übereinstimmung mit dem Wert für das volle Moment 3^+ des Ho^{3+} (68 barn).

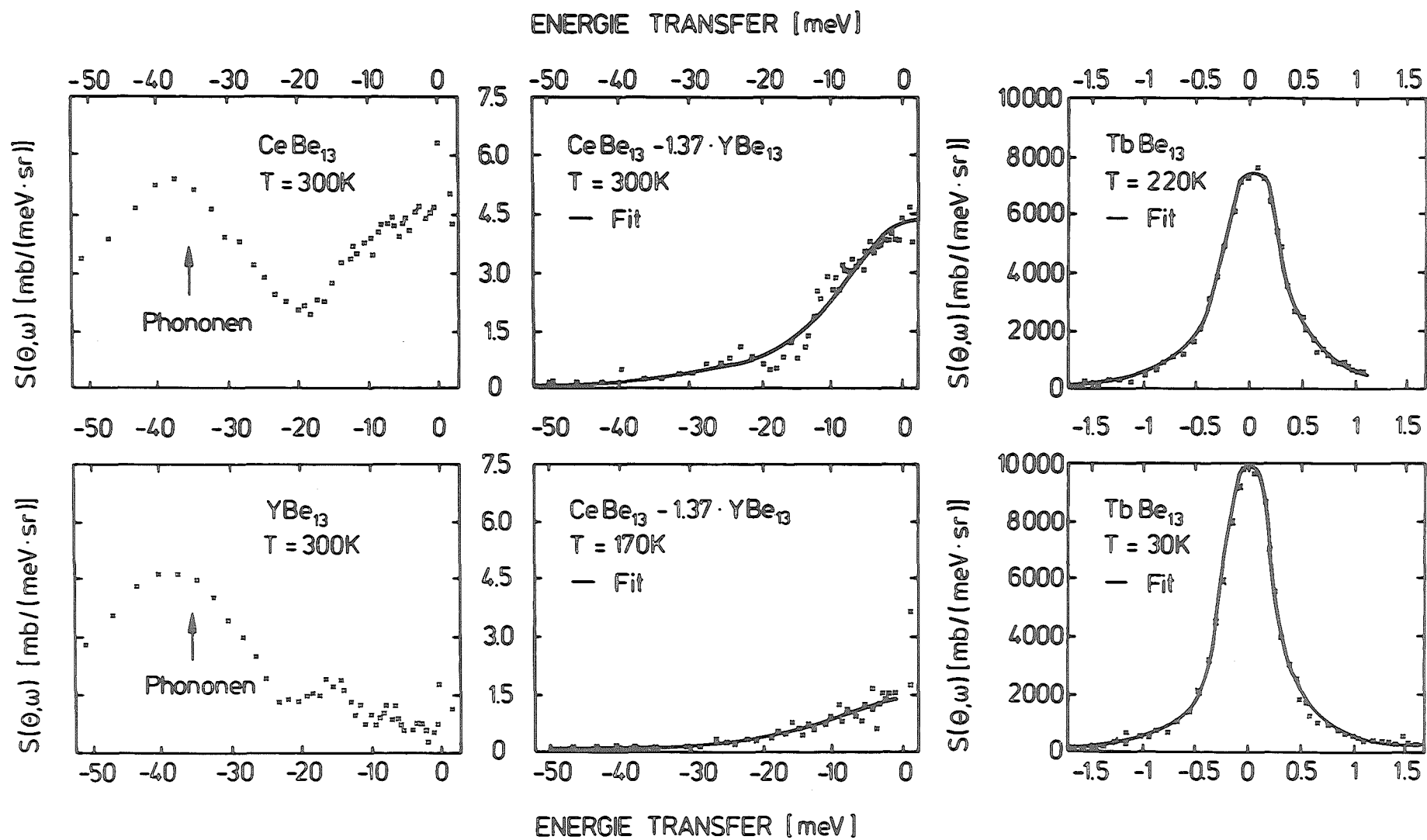
IV.3 RBe₁₃

IV.3.1 Spektren

Repräsentative Spektren von CeBe_{13} , YBe_{13} und TbBe_{13} sind in Fig. 20 zusammengestellt. Die Eigenschaften der Spektren sind ähnlich wie in den beiden vorher besprochenen Systemgruppen. Erwähnenswert ist das stark ausgeprägte Phonon bei 38 meV.

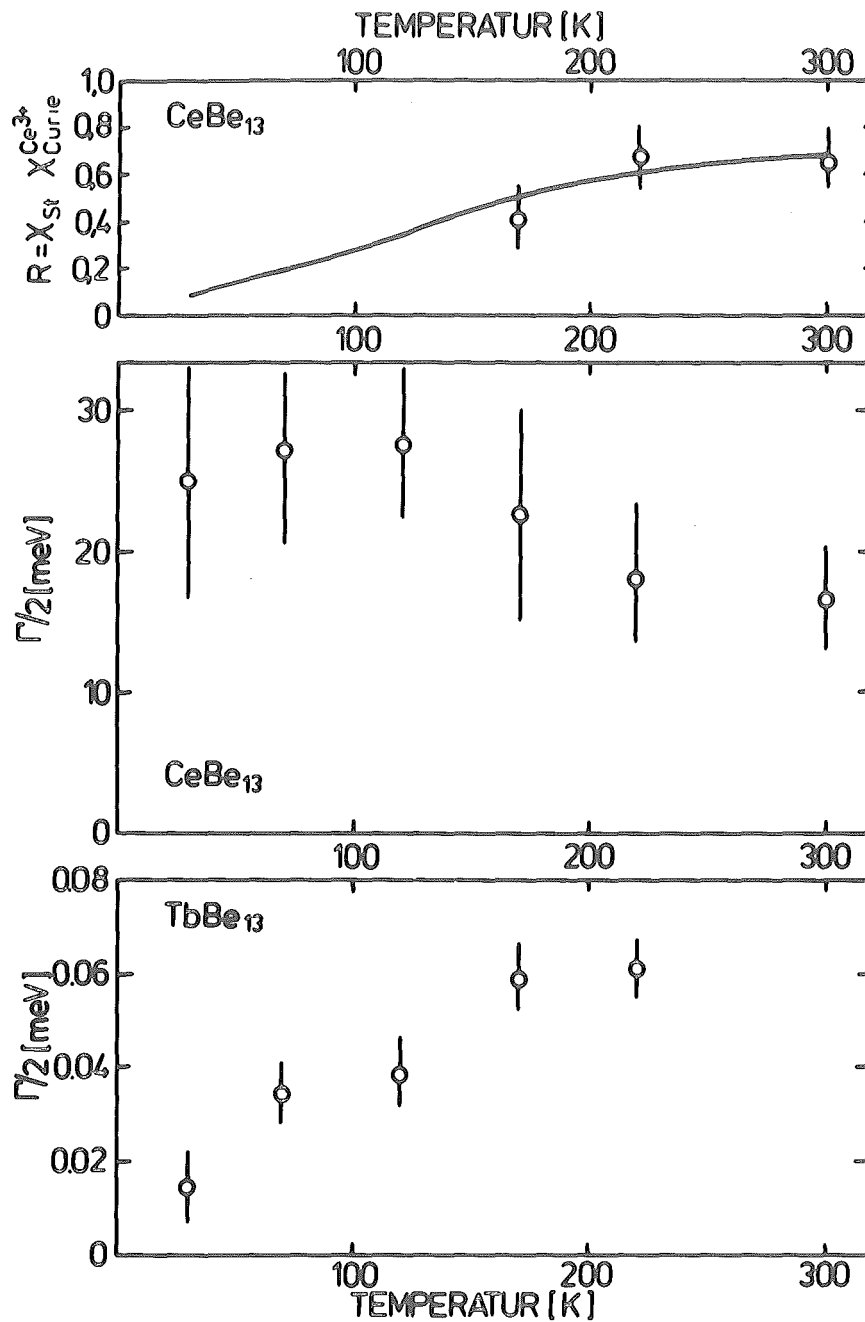
IV.3.2 Fits

Die CeBe_{13} -Spektren wurden mit einer quasielastischen Linie, die TbBe_{13} -Spektren mit einer quasielastischen und einer inelastischen bei 0.27 meV gefittet. Für CeBe_{13} wurden zuvor die Phononen korrigiert. In Fig. 21 sind die Fitdaten zusammengefaßt.



FIGUR 20 : Untergrundkorrigierte Spektren für die R-Be_{13} -Systeme. Die inkohärenten Anteile sind schraffiert.

$2\theta = 20^\circ$



FIGUR 21

- oben Normierte Streuintensitäten (Reduktionsfaktor $R = \chi_{\text{CeBe}_{13}} / \chi_{\text{Curie}}$) in Abhängigkeit der Temperatur (o); zum Vergleich die aus der statischen Suszeptibilitätsmessung erwarteten Werte (durchgezogene Linie)
- mitte Temperaturabhängigkeit der quasielastischen Linienbreiten $\Gamma/2$ von CeBe_{13}
- unten Zum Vergleich die Temperaturabhängigkeit der quasielastischen Linienbreite von TbBe_{13}

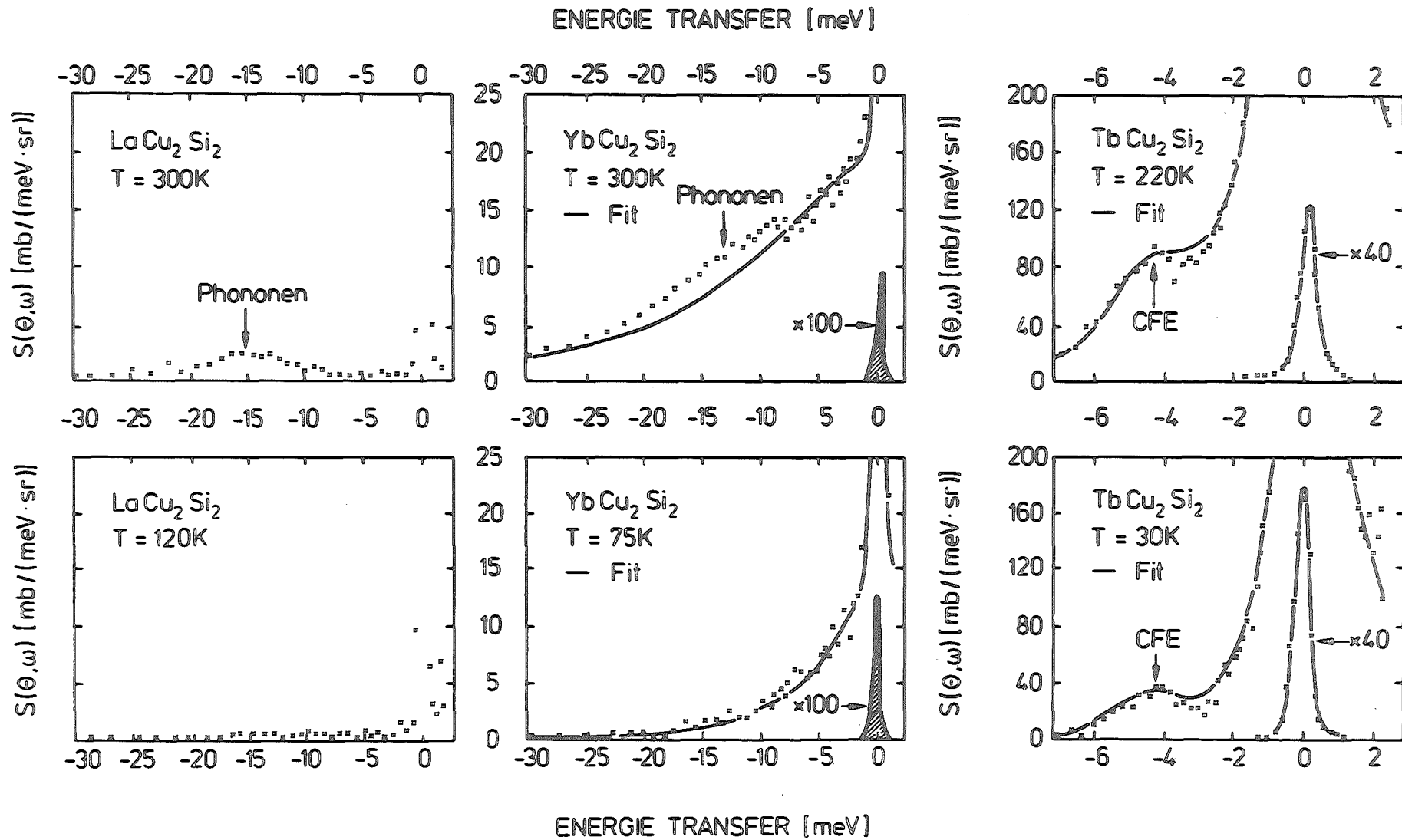
Die Linienbreite für CeBe_{13} hat bei Raumtemperatur etwa den Wert von 18 meV und scheint mit fallender Temperatur anzusteigen. Die normierten Intensitäten ($1/3.92$ barn) sind ebenfalls in Fig. 21 im Vergleich zu den erwarteten Werten aus der Suszeptibilität dargestellt. Für Temperaturen tiefer als 120 K wurden diese erwarteten Intensitäten in den Fits fest vorgegeben. Das Temperaturverhalten der quasielastischen Linienbreite von TbBe_{13} zeigt grob das Korringa-Verhalten, allerdings ist die Linienbreite bei $T = 0$ K nahezu null. Die Linienbreite der inelastischen Linie beträgt etwa 0.25 meV. Die Fits der TbBe_{13} -Spektren wurden unter der Voraussetzung der vollen Intensität von 57 barn für das Tb^{3+} -Ion durchgeführt.

IV.4 RCu_2Si_2

In Fig. 22 und 23 sind einige am D7 mit kalten Neutronen gemessene Spektren dargestellt; die mit thermischen Neutronen am IN4 gemessenen Spektren sind in Fig. 24 dargestellt. Ein Vergleich der Messungen an beiden Spektrometern ist in Fig. 25 am Beispiel von CeCu_2Si_2 bei 30 K zu sehen.

IV.4.1 YbCu_2Si_2

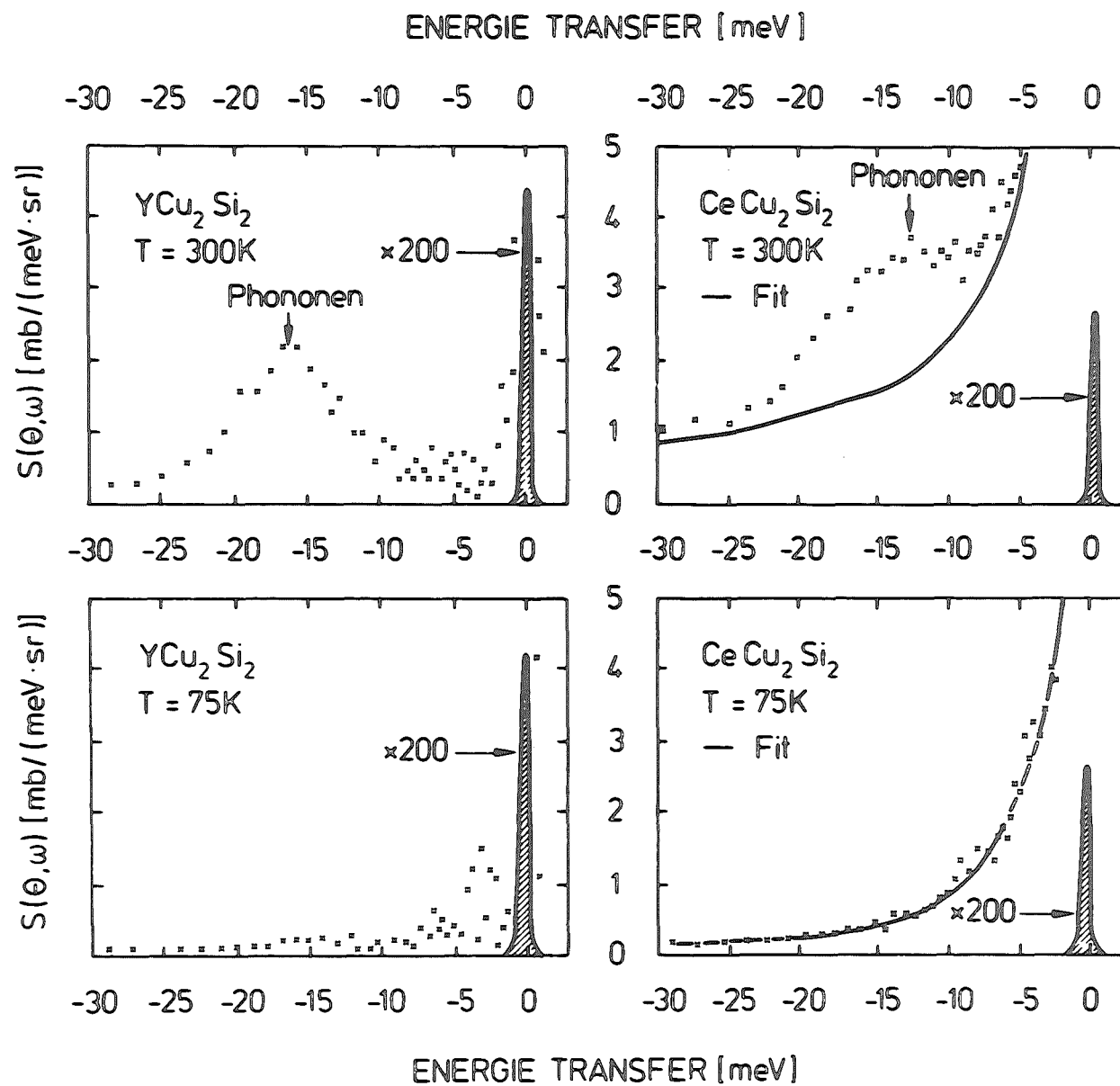
Die YbCu_2Si_2 -Spektren können für hohe Temperaturen nur dann mit einer quasielastischen Linie gefittet werden, wenn die Intensität dieser Linie 15 barn beträgt. Das ist mehr als die 12.54 barn für das Yb^{3+} -Ion und weit mehr als von der Suszeptibilität erwartet werden kann. Die überschüssige Intensität kann auch nicht den Phononen zugeschrieben werden. Diese wurden zuvor wie üblich korrigiert und das Endspektrum zeigt keine ansteigende Intensität mit zunehmendem q . Es wird also angenommen, daß die starken inelastischen Anteile des Spektrums eine Folge von Kristallfeldübergängen sind. Da das genaue Niveauschema für diesen tetragonalen Fall bisher nicht bekannt ist (der Yb^{3+} -Zustand kann maximal in 4 Kramer-Doublets aufspalten), wurden alle YbCu_2Si_2 -Spektren mit einer



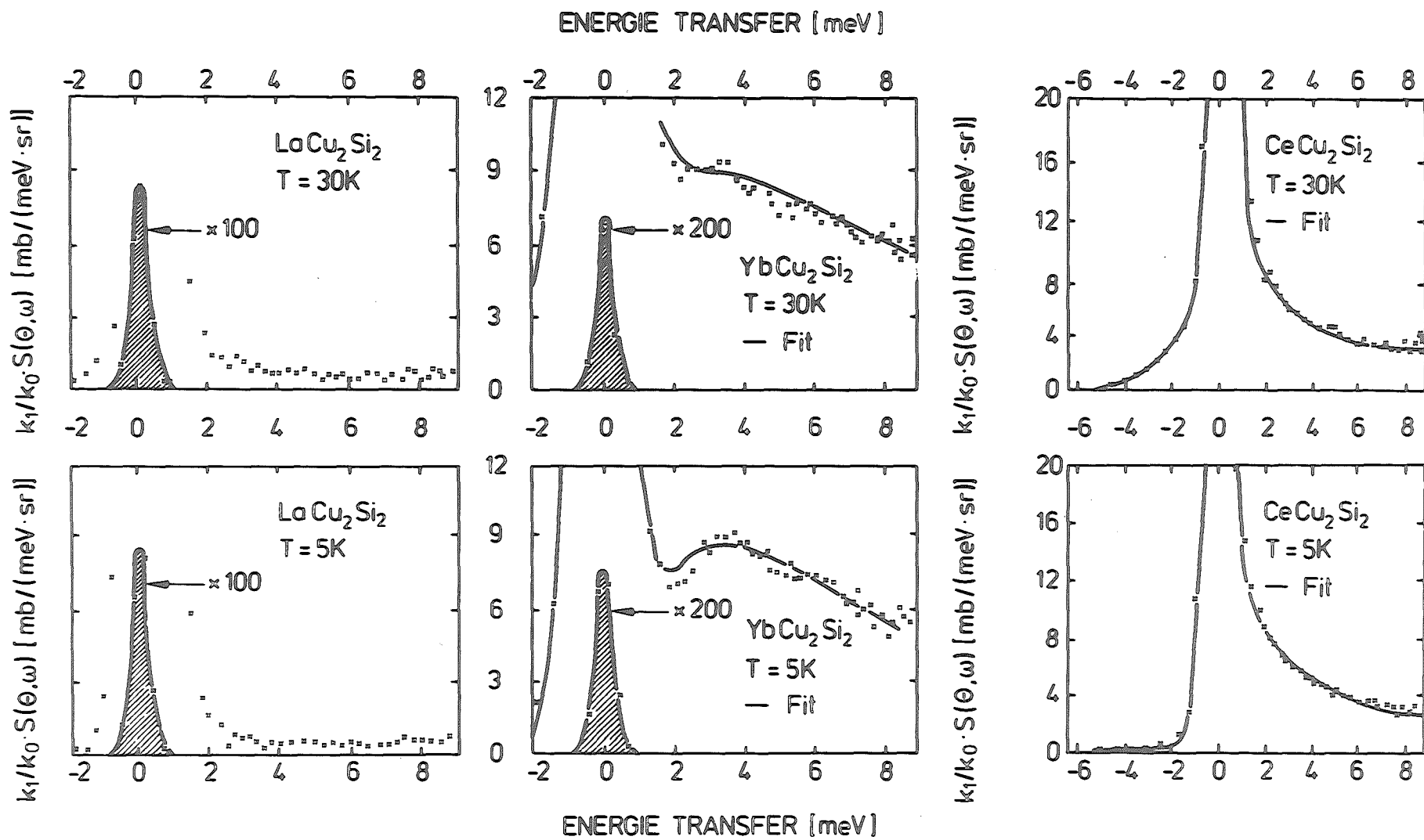
FIGUR 22 : Untergrundkorrigierte Spektren für die R-Cu₂Si₂-Systeme (D7). Die inkohärenten Anteile sind schraffiert.

$2\theta = 20^\circ$

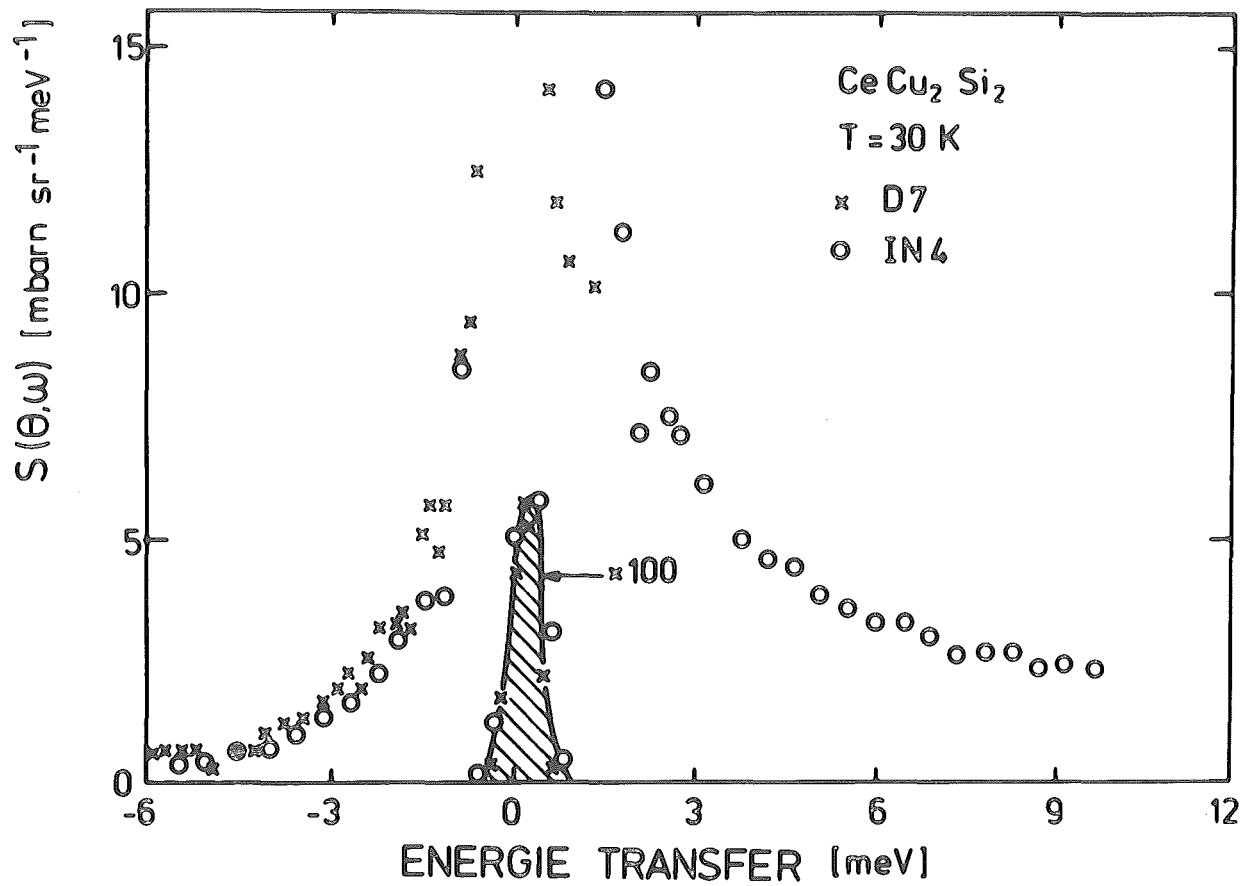
$E_0 = 3.5 \text{ meV}$



FIGUR 23 : Untergrundkorrigierte Spektren für die R-Cu₂Si₂-Systeme (D7). Die inkohärenten Anteile sind schraffiert.
 $2\theta = 20^\circ$ $E_0 = 3.5$ meV

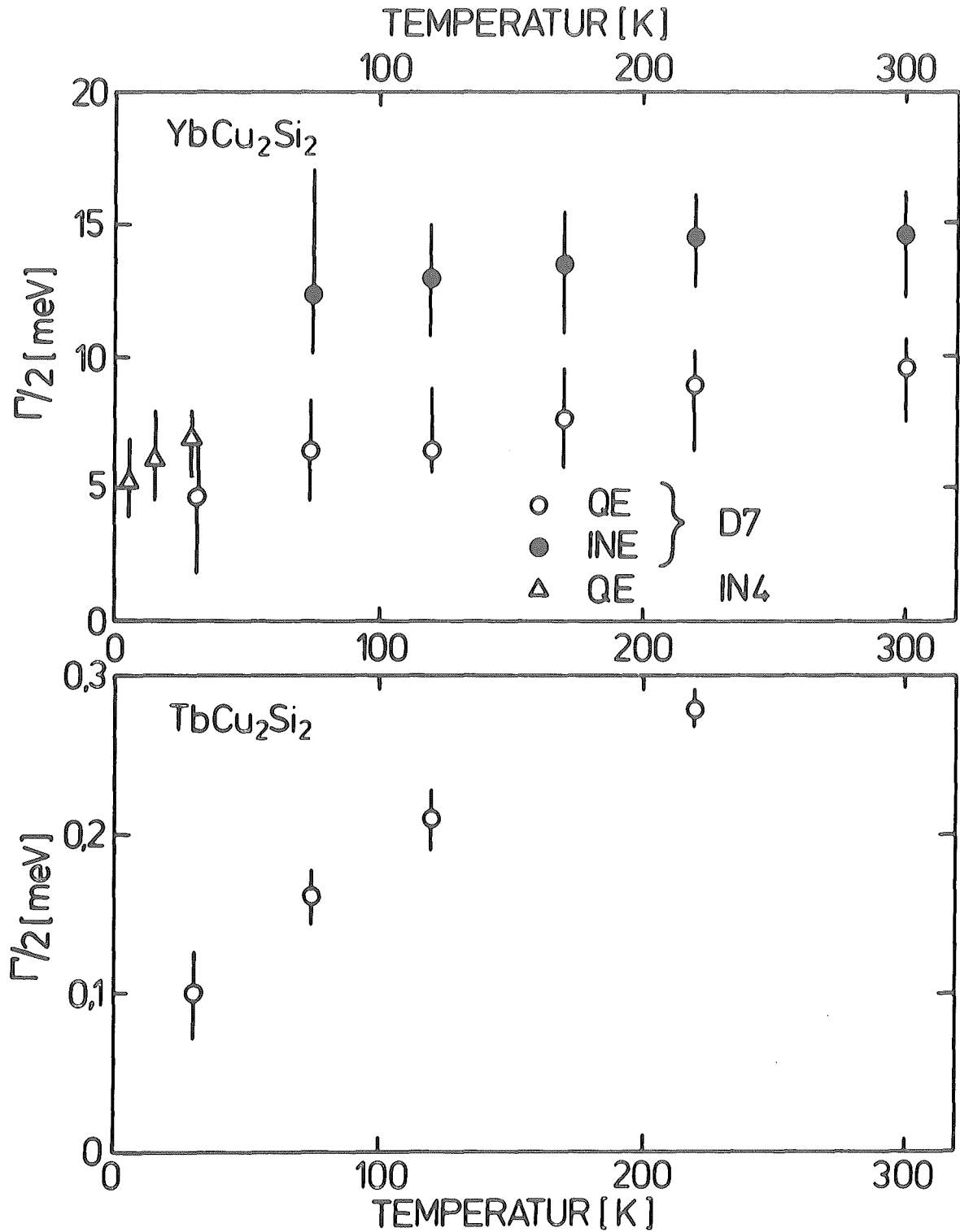


FIGUR 24 : Untergrundkorrigierte Spektren für die $\text{R-Cu}_2\text{Si}_2$ -Systeme (IN⁴). Die inkohärenten Anteile sind schraffiert.
 $2\theta = 20^\circ$ $E_0 = 12.5 \text{ meV}$



FIGUR 25

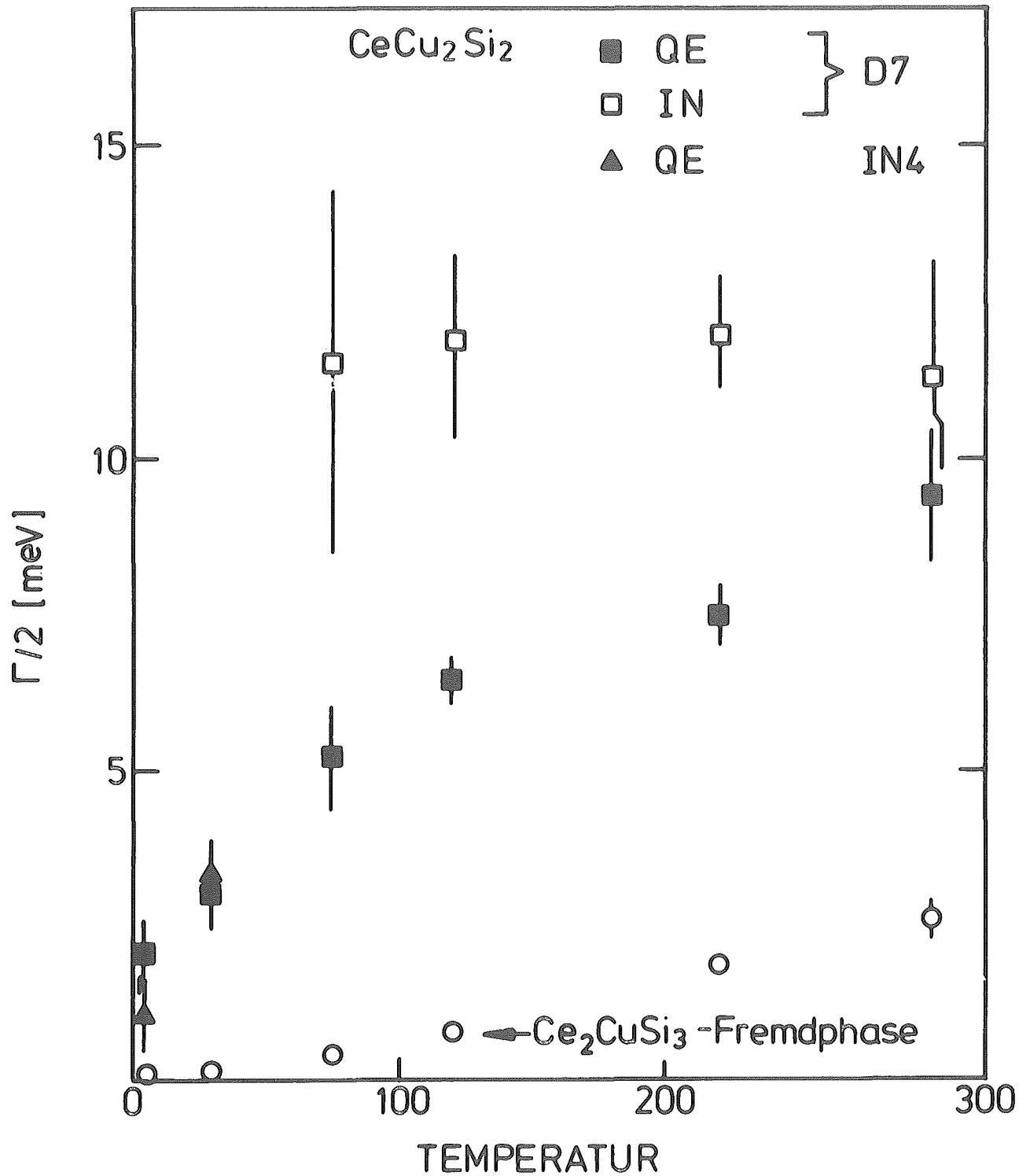
Vergleich der Spektren vom D7 und IN4 am Beispiel des CeCu_2Si_2 bei $T = 30 \text{ K}$. Die geringen Unterschiede im Elastischen sind auf die etwas unterschiedliche Auflösung der beiden Spektrometer zurückzuführen.



FIGUR 26 :

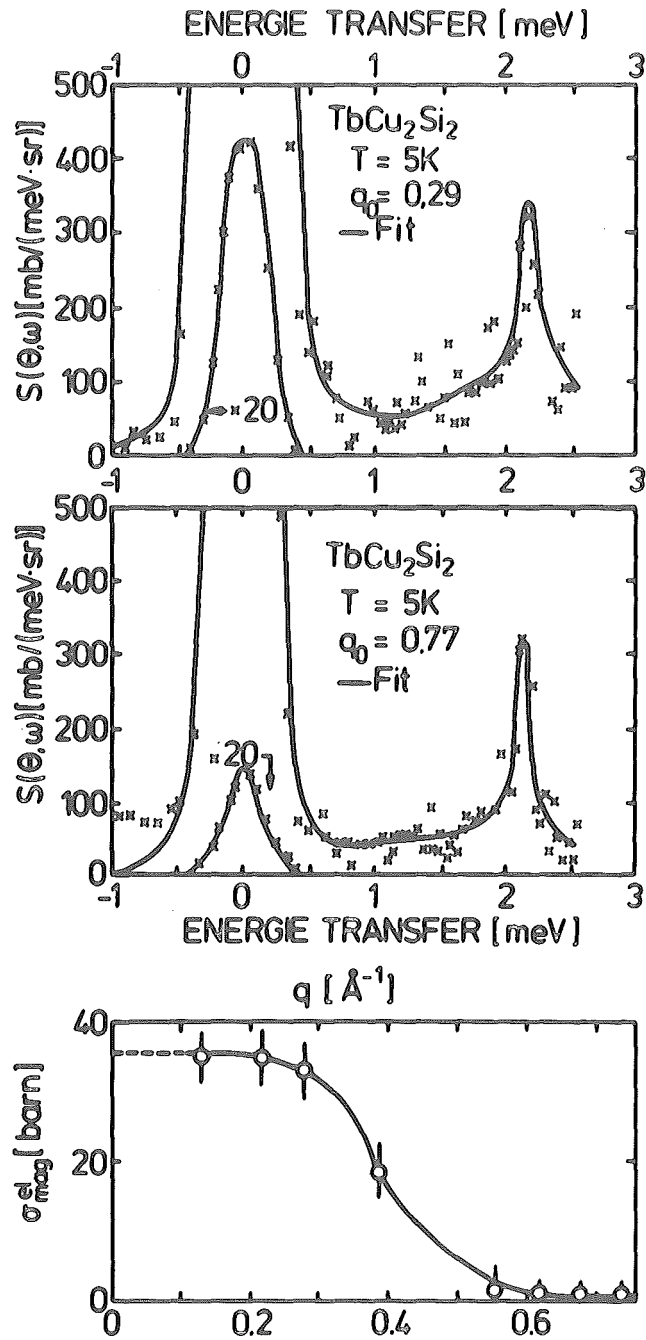
oben : Temperaturabhängigkeit der quasielastischen (QE) und der inelastischen (INE) Linienbreite von YbCu₂Si₂.

unten: Im Vergleich dazu die quasielastische Linienbreite von TbCu₂Si₂ und ihre Temperaturabhängigkeit.



FIGUR 27 :

Temperaturabhängigkeit der quasielastischen und inelastischen Linienbreiten $\Gamma/2$ von CeCu_2Si_2 . Außerdem ist das Korringa-Verhalten einer weiteren schmalen quasielastischen Linienbreite dargestellt. Diese wurde der 10%-igen Fremdphase Ce_2CuSi_3 zugeordnet.



FIGUR 28

oben Spektren von TbCu₂Si₂ bei T = 5 K für zwei verschiedene Streuwinkel

$$2\theta = 12.5^\circ \quad \text{und} \quad 2\theta = 34^\circ$$

q_0 ist der Impulsübertrag auf die elastische Linie bezogen. Die inkohärenten Streuanteile sind schraffiert.

unten Die q -Abhängigkeit der bei kleinen Winkeln beobachtbaren quasielastischen Streuung.

quasielastischen und einer inelastischen Linie bei 12 meV gefittet. Die Ergebnisse sind in Fig. 26 zusammengestellt. Bei Raumtemperatur beträgt die quasielastische Linienbreite 9.5 meV, fällt langsam mit fallender Temperatur und läßt sich zu etwa 6 meV bei 0 K extrapolieren. Die Intensitäten sind nun in guter Übereinstimmung mit der Suszeptibilität.

In diesem System ist es zum ersten Mal gelungen, auch bei tiefen Temperaturen (5 K) die Existenz einer breiten quasielastischen Linie nachzuweisen.

IV.4.2 CeCu_2Si_2

Der Ce^{3+} -Zustand spaltet in tetragonalen Symmetrie in die drei Kramers-Doublets $\pm 1/2$, $\pm 3/2$ und $\pm 5/2$ auf. Da für die Übergänge zwischen diesen Niveaus die Auswahlregel $\Delta j = \pm 1$ gilt, sind nur zwei Übergänge möglich. Die CeCu_2Si_2 -Spektren wurden mit einer quasielastischen und nur einer inelastischen Linie bei ca. 27 meV gefittet. Man findet eine weitere quasielastische Linie von 2.5 meV Breite bei 300 K. Diese Linie zeigt Korringa-Verhalten. Sie wurde der Fremdphase CeCuSi_3 zugeordnet, die nach Röntgendiffraktometrie und Suszeptibilitätsmessungen zu etwa 10 % in der Probe enthalten ist. Betrachtet man die Temperaturabhängigkeit der quasielastischen Linie (Fig. 27), so erscheint CeCu_2Si_2 nicht als typisches zwischenvalentes System. Die Linienbreite beträgt bei 300 K ca. 9.5 meV, nimmt rasch ab und hat bei 5 K nur noch den Wert von 1.5 meV. Dieses Verhalten und die absolute Größe unterscheidet dieses Cer-System von den drei bisher besprochenen Cer-Systemen.

IV.4.3 TbCu_2Si_2

Wie schon TbPd_3 zeigt auch TbCu_2Si_2 bei ca. 5 meV einen deutlich sichtbaren Kristallfeldübergang. Die besten Fits gelangen ebenso wie bei TbPd_3 mit einer quasielastischen und zwei inelastischen Linien bei 4.7 und 1.5 meV. Das Temperaturverhalten der quasielastischen Linienbreite zeigt wiederum die charakteristischen Eigenschaften eines S.E.-Ions mit stabiler 4f-Schale. Die Restlinienbreite extrapoliert zu ca. 0.06 meV für $T \rightarrow 0$ (Fig. 26).

Besonders behandelt werden muß das Spektrum bei 5 K (Fig. 28). Für $q > 0.7 \text{ \AA}^{-1}$ zeigt das Spektrum keine quasielastische Streuung, sondern nur ein inelastisches Anregungsspektrum. Dieses zeichnet sich neben einer breiteren ($\Gamma/2 \approx 1.1 \pm 0.3 \text{ meV}$) Linie bei etwa 1 meV besonders durch eine zweite sehr scharfe Linie bei 2.13 meV mit $\Gamma/2 = 0.052 \text{ meV}$ und einer Intensität von 0.7 barn aus. Diese Daten sind innerhalb der Meßgenauigkeit q-unabhängig. Für kleinere q-Werte ist auch quasielastische Streuung zu beobachten, die einen schnell abfallenden Formfaktor aufweist. Dies scheint auf langreichweitige Wechselwirkungen hinzudeuten (Ordnungseffekte).

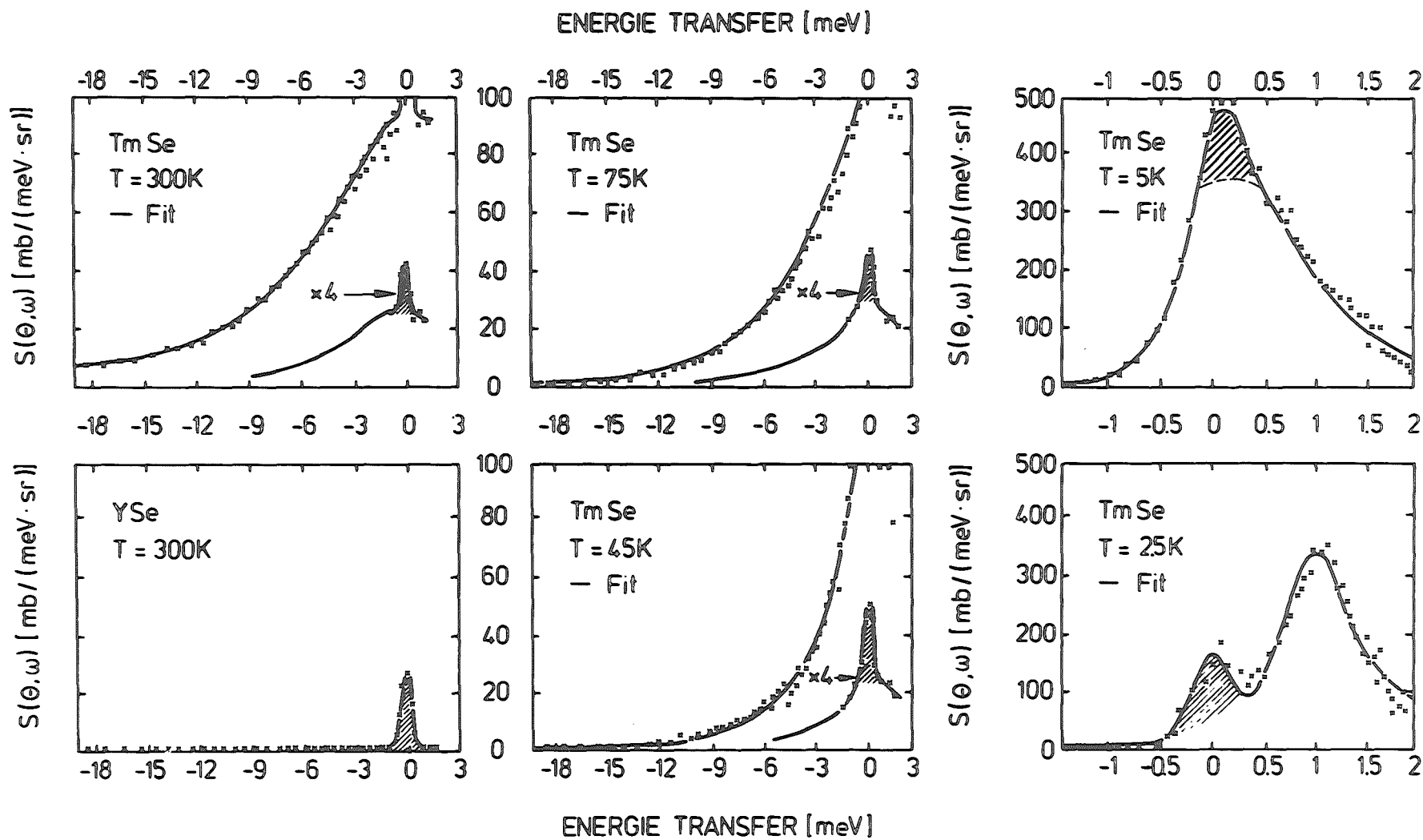
IV.5 RSe

IV.5.1 Spektren

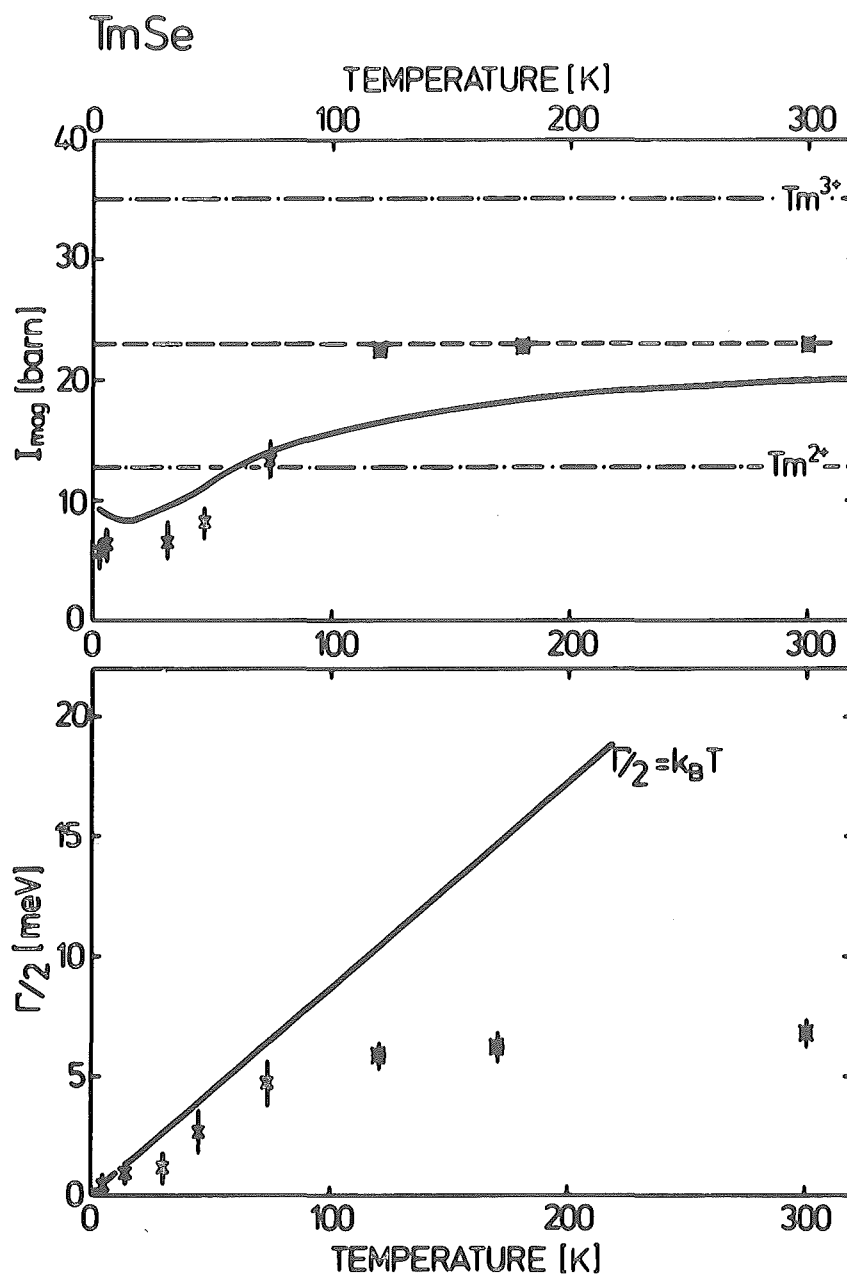
In Fig. 29 sind Spektren von TmSe und YSe dargestellt. Die Streuintensität von YSe ist gegenüber der vom TmSe sogar bei Raumtemperatur vernachlässigbar. Für höhere Temperaturen ($T > 120 \text{ K}$) ist eine breite quasielastische magnetische Linie zu beobachten. Das Spektrum für 45 K zeigt zwei magnetische Linien, die sich auch schon bei 75 K andeuten. Für 5 K ist nur eine schmale quasielastische magnetische Linie sichtbar. Das Spektrum bei 2.5 K zeigt keine quasielastische Streuung (die beobachtete elastische Intensität ist nur nuklearinkohärent); statt dessen kann ein inelastischer Peak bei 0.9 meV beobachtet werden.

IV.5.2 Fits

Für Temperaturen $T > 120 \text{ K}$ lassen sich die Spektren mit einer quasielastischen Linie von etwa 6 meV Breite fitten. Die Intensität beträgt ungefähr 23 barn, das ist weniger als für ein reines Tm^{3+} (34.86 barn), aber mehr als für reines Tm^{2+} (12.54 barn) erwartet wird. Wird $T < 75 \text{ K}$, nimmt die Breite der einen Linie, die als quasielastisch interpretiert werden kann, sehr rasch ab. Bei 5 K beträgt die Intensität der 0.3 meV breiten Linie ca. 6 barn (Fig. 30). Die zweite Linie kann als eine inelastische Linie bei etwa 10 meV interpretiert werden. Die Intensität



FIGUR 29 : Untergroundkorrigierte Spektren für die R-Se-Systeme. Die inkohärenten Anteile sind schraffiert.
 $2\theta = 20^\circ$

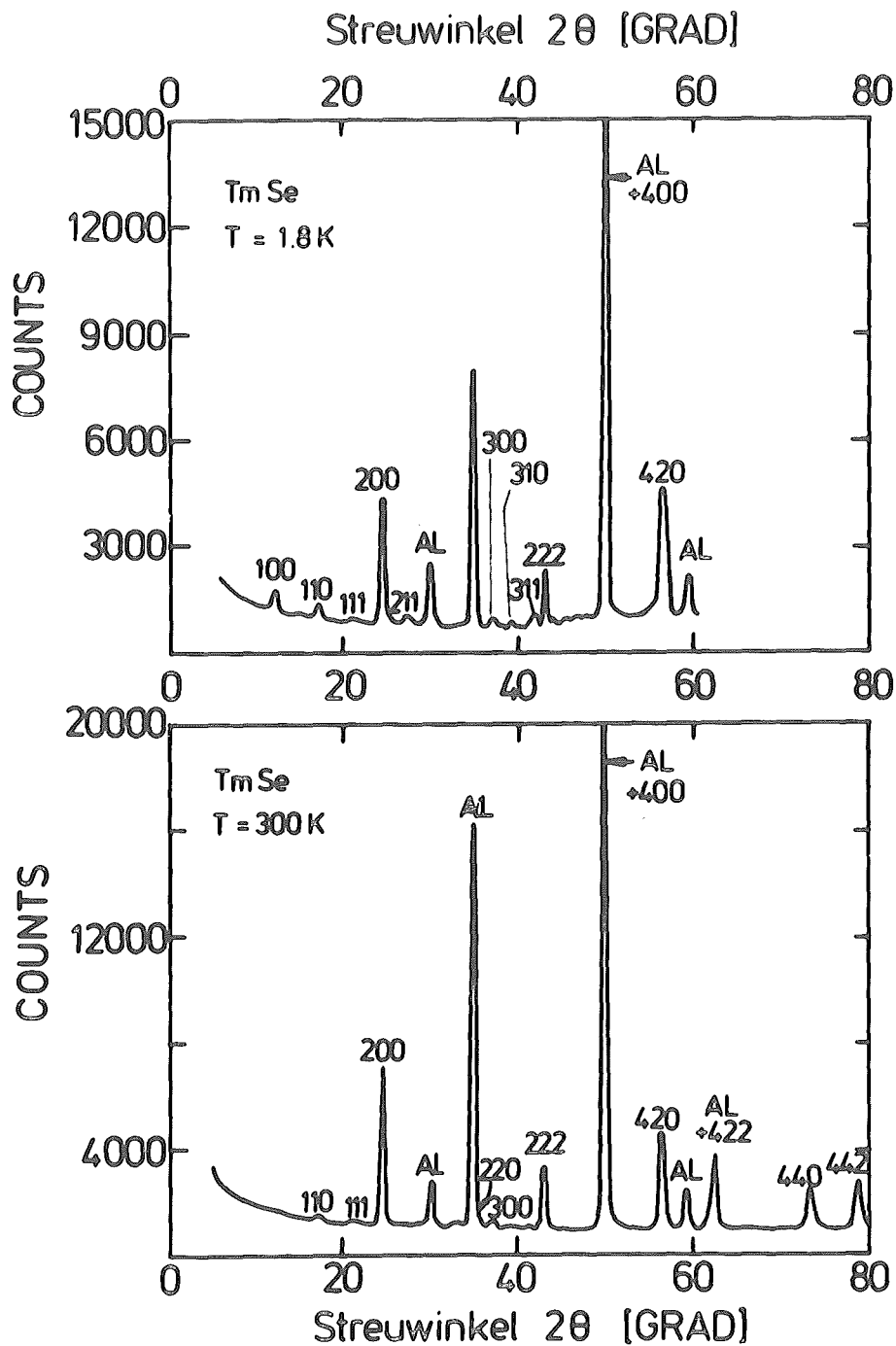


FIGUR 30

oben Magnetischer Wirkungsquerschnitt in Abhängigkeit der Temperatur für TmSe. Die durchgezogene Linie entspricht den aus der statischen Suszeptibilität erwarteten Werten.

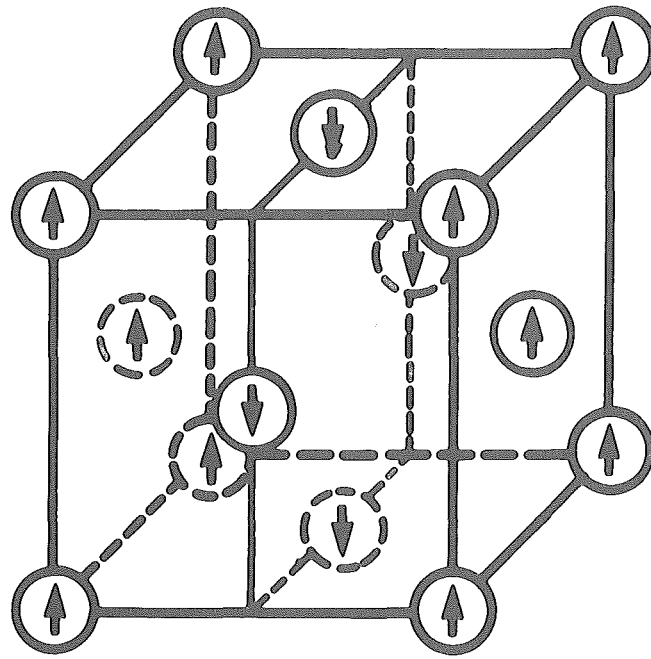
unten Quasielastische Linienbreiten von TmSe gegen die Temperatur aufgetragen

- ⊗ zwei Linienbreiten unterscheidbar
- ⊠ nur eine Linie sichtbar



FIGUR 31

Neutronenstreuendiffraktometerdiagramme von TmSe bei 300 K und 1.8 K. Bei 1.8 K sind außer den Kernreflexen zusätzliche magnetische Überstrukturreflexe sichtbar, die auf eine antiferromagnetisch geordnete f.c.c. Zelle hindeuten. Die mit 'Al' gekennzeichneten Reflexe sind Bragg-Reflexe des Aluminiums (Kryostat bzw. Probenhülle)



FIGUR 32 :

Antiferromagnetische Tm-Einheitszelle des TmSe ($\hat{=}$ struktureller Einheitszelle)

dieser inelastischen Linie nimmt mit fallender Temperatur zu.

IV.5.3 Kernstreuung - Braggreflexe

Wenn man die Kernreflexe in den Neutronendiffraktometerdiagrammen fittet und in diesem Fit die Streulängen von Thulium und Selen frei variieren läßt, so ergeben sich für die Streulängen Werte, die weniger als 1 % von den erwarteten Werten abweichen. Das bedeutet, daß tatsächlich auf allen Tm-Plätzen bzw. Se-Plätzen ein Tm-Ion bzw. Se-Ion anzutreffen ist.

IV.5.4 Ordnung

Unterhalb von 3 K ist keine quasielastische Streuung beobachtbar, sondern nur inelastische Streuung. Der inelastische Peak liegt bei 0.9 meV und seine Breite beträgt 0.47 meV. Diese Anregung deutet auf Ordnungseffekte hin. Da an polykristallinen Proben gemessen wurde, ist es nicht verwunderlich, daß keine Dispersion beobachtbar ist.

Fig. 31 zeigt zwei Neutronendiffraktometerdiagramme für 1.8 K und 300 K. Für Raumtemperatur sind die Kernreflexe von TmSe zu sehen. Da TmSe Kochsalzstruktur hat, sind nur die Reflexe erlaubt, bei denen entweder alle Millerschen Indizes gerade oder ungerade sind. Da die Streulängen von Tm (0.72) und Se (0.8) etwa gleich groß sind, sind die Reflexe mit ungeraden Indizes nur sehr schwach. Überraschend ist, daß auch die verbotenen Reflexe (110) und (300) schwach zu sehen sind. Die Tieftemperaturmessung zeigt aber eindeutig zusätzliche Reflexe, deren Lage und Intensität durch eine antiferromagnetische f.c.c. Zelle erklärt werden können (Fig.32).

V. DISKUSSION

Das wichtigste Ergebnis dieser Experimente ist der direkte Nachweis einer sehr schnellen Relaxation der 4f-Zeeman-Niveaus in zwischenvalenten Systemen, die sich in einer ungewöhnlich grossen Linienbreite der Zeeman-Niveaus widerspiegelt. Zudem ist diese Relaxation der Zeeman-Niveaus in vielen ZV-Systemen in erster Näherung temperaturunabhängig, findet also auch bei $T \rightarrow 0$ statt.

Die Linienbreite $\Gamma/2$ beträgt in den nichtordnenden zwischenvalenten Systemen mit Ce bei 300 K etwa 20 meV oder mehr (siehe Fig. 17, 19, 21), dagegen hat die Linienbreite bei 300 K für YbCu_2Si_2 den Wert von 9 meV (Fig. 26) und für YbCuAl 5 meV /33/. Für das ordnende ZV-System TmSe ergibt sich bei 300 K für die Linienbreite $\Gamma/2$ ein Wert von ca. 7 meV. Sowohl an den zwischenvalenten Europiumverbindungen als auch an den zwischenvalenten Samariumverbindungen konnten leider keine Neutronenstreuexperimente ausgeführt werden, da der Neutroneneinfangquerschnitt für das natürliche Isotopengemisch dieser beiden SE zu groß ist. Sogar eine 95 % Anreicherung eines günstigen Isotops würde nicht ausreichen.

Im folgenden werden zunächst die magnetisch nicht ordnenden IV-Systeme wie CePd_3 , CeSn_3 , CeBe_{13} und YbCu_2Si_2 diskutiert, deren Linienbreiten nahezu temperaturabhängig sind. Anschließend wird das magnetisch ordnende IV-System TmSe diskutiert.

V.1 Nichtordnende zwischenvalente Systeme

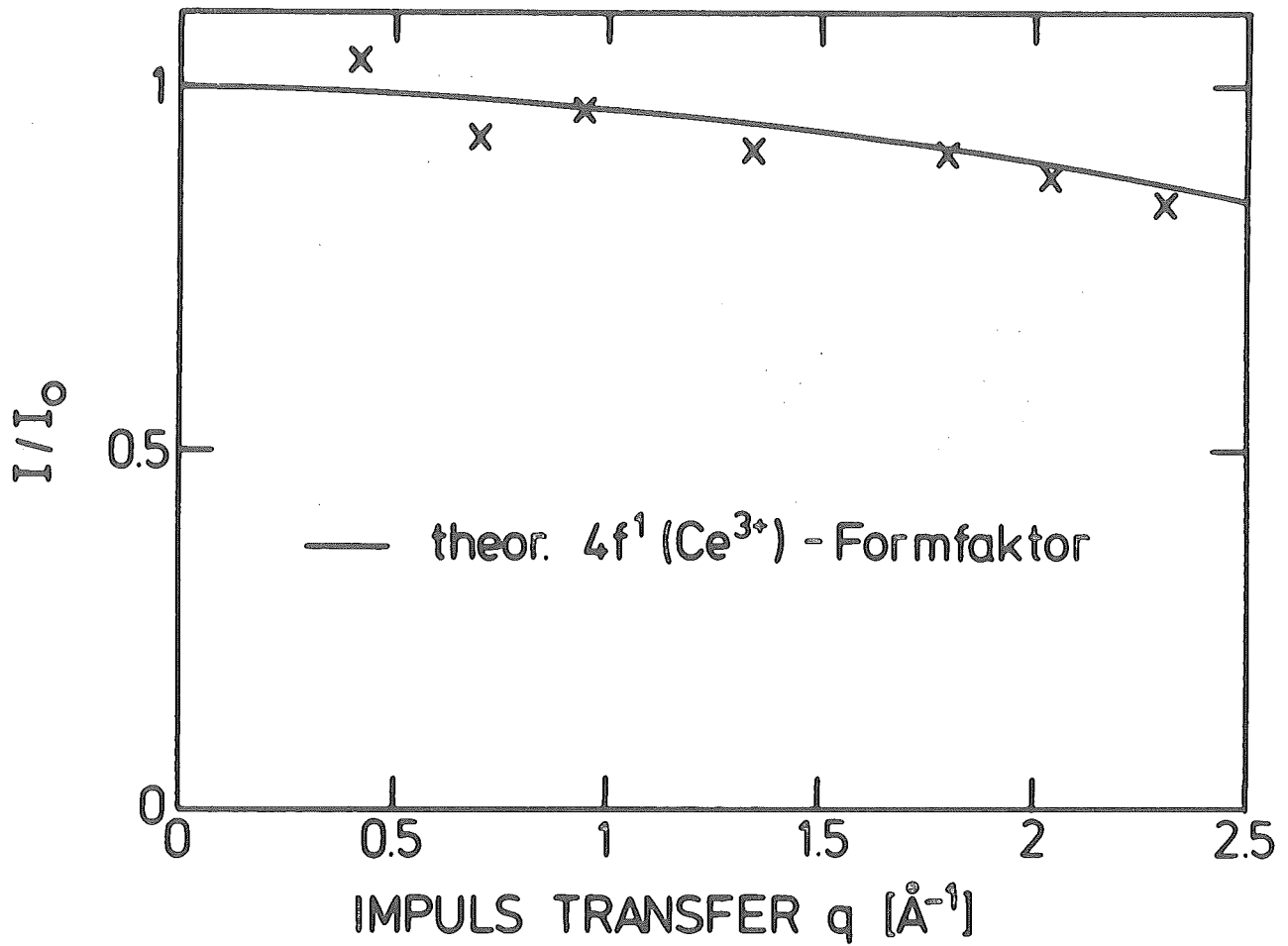
V.1.1 Relaxationsverhalten

Die beobachteten Relaxationsraten der ZV-Systeme sind nahezu temperaturunabhängig und werden unterhalb einer kritischen Temperatur $T < T_{\text{SF}}$ größer als die thermische Energie $k_{\text{B}}T$. Im Kontrast dazu steht das Relaxationsverhalten der SE-Verbindungen, in denen das SE-Ion eine stabile Schale hat. Hier ist die Linienbreite um Größenordnungen niedriger als in ZV-Systemen und zeigt i.a. korringaähnliches Verhalten (vgl. I.1.2), d.h., die Relaxationsrate nimmt mit fallender Temperatur ab, allerdings ist die beobachtete Temperaturabhängigkeit nicht immer völlig linear,

und die gemessene Linienbreite extrapoliert für $T \rightarrow 0$ nicht nach null (siehe Kapitel IV.).

Das Relaxationsverhalten soll am Beispiel der SECu_2Si_2 und SEPd_3 -Systeme im einzelnen diskutiert werden. Hätte das Yb-Ion im YbCu_2Si_2 eine stabile 4f-Schale wie zum Beispiel das Tb-Ion im TbCu_2Si_2 ,^{2 2} so sollte die Relaxationsrate für YbCu_2Si_2 in erster Näherung entsprechend dem Verhältnis der de Gennes Faktoren $1/g_j(J(J+1))$ vom Yb^{3+} - und Tb^{3+} -Zustand um den Faktor 33 kleiner sein als im TbCu_2Si_2 . Statt dessen wird bei 220 K eine um den Faktor 30 und bei 30 K eine um den Faktor 60 größere Relaxationsrate beobachtet. Das bedeutet, daß im YbCu_2Si_2 die Relaxationsrate um drei Größenordnungen größer ist als für Yb-Ionen mit stabiler Schale erwartet würde. Ganz analog verhalten sich die Resultate für die SE-Pd-Systeme. Hier beträgt das Verhältnis der de Gennes Faktoren von Tb^{3+} zu Ce^{3+} sogar 60. Statt dessen ist auch hier die Linienbreite des IV-Systems größer und zwar um einen Faktor 50 bei 240 K; also ebenfalls etwa drei Größenordnungen größer als für eine stabile 4f-Schale im Cer-Ion erwartet würde.

Wegen des zeitlichen Aufwandes (vgl. III.2.2) konnte explizit bisher nur für YbCu_2Si_2 und bedingt für CeCu_2Si_2 die Existenz einer breiten Linie bei tiefen Temperaturen (5 K) mit thermischen Neutronen nachgewiesen werden (Anregungsspektrum, Energieverlustseite). Dieses Tieftemperaturanregungsspektrum (Fig. 24) kann auf keinen Fall als eine verbreiterte inelastische Linie interpretiert werden, sondern beruht auf einer kontinuierlichen Spektralfunktion, die symmetrisch um $\hbar\omega = 0$ verteilt ist, z.B. die Lorentzkurve $\Gamma/2/((\Gamma/2)^2 + (\hbar\omega)^2)$. Die starke Asymmetrie des Meßspektrums bei tiefen Temperaturen spiegelt die Eigenschaften des Bosefaktors wider (vgl. II.4.1 und Fig. 12). Das entspricht völlig den Ergebnissen der theoretischen Betrachtungen von Lopez und Balseiro /24/ (vgl. I.2.4.2). Das Hochtemperaturverhalten (75 - 300 K) der Relaxationsrate, das mit kalten Neutronen gemessen wurde (Energiegewinnseite), ist mit den Anregungsspektren bei tiefen Temperaturen konsistent.



FIGUR 33

q -Abhängigkeit der magnetischen Streuung von CePd_3 (x) im Vergleich zum theoretischen $4f^1$ -Formfaktor [36] (durchgezogene Linie).

Obwohl dieser explizite Nachweis bei den anderen ZV-Systemen mit kalten Neutronen nicht vollzogen wurde (vgl. III.2.2), kann man bei allen diesen Systemen bei $T < \Gamma/2$ eine untere Grenze von $\Gamma/2$ angeben, z.B. wenn für CePd_3 bei 30 K das System entsprechend der statischen Suszeptibilität magnetisch streut, so muß $\Gamma/2 = 6$ meV eine untere Grenze für die Linienbreite sein; denn wäre $\Gamma/2 < 6$ meV, so müßte um $\hbar\omega = 0$ noch eine quasielastische Linie beobachtbar sein.

Es ist somit klar erwiesen, daß für nichtordnende zwischenvalente Systeme die Relaxationsrate $1/\tau$ bis zu tiefen Temperaturen nahezu temperaturunabhängig bleibt, insbesondere gilt unterhalb einer gewissen Temperatur $T < T_{\text{SF}}$: $\Gamma/2 > k_B T$. Dies hat physikalisch wichtige Konsequenzen:

- (a) In einem ZV-System muß sich ein sehr schneller Relaxationsprozeß der $4f^n$ -Konfiguration ($\tau \approx 10^{-13}$ sec) abspielen. Dieser hängt bei genügend tiefer Temperatur nicht von der Temperatur ab und kann daher nicht thermisch getrieben sein, da $\hbar/\tau > k_B T$ für $T < T_{\text{SF}}$.
- (b) Dieser schnelle Relaxationsprozeß läßt in einem ZV-System keine magnetische Ordnung zu. Normalerweise ist der dominierende Störfaktor für magnetische Ordnung die thermische Energie. Existiert jedoch wie in diesen ZV-Systemen bis zu tiefen Temperaturen ein schneller Relaxationsprozeß der $4f$ -Zeeman-Niveaus mit

$$\hbar/\tau = \Gamma/2 \hat{=} k_B T_{\text{SF}} > k_B T_C$$

so kann dieses System auch bei tiefsten Temperaturen nicht magnetisch ordnen. Dies steht in völligem Einklang mit der Tatsache, daß experimentell keinerlei Magnonenanregungen nachgewiesen werden konnten. Es konnte also mit diesen Experimenten erstmalig eindeutig gezeigt werden, daß diese paramagnetischen Systeme mit nahezu temperaturunabhängiger statischer Suszeptibilität keine magnetische Ordnung zeigen im Gegensatz z.B. zu der komplizierten antiferromagnetischen Ordnung in Cr^{3+} , die trotz der nahezu temperaturunabhän-

gigen paramagnetischen statischen Suszeptibilität vorliegt.

Diese Experimente haben also die Voraussagen, die aus dem Valenzfluktuationskonzept /21/ (vgl. I.3) folgten, voll bestätigt. Es wurden für tiefe Temperaturen Anregungsspektren gemessen, die qualitativ mit den theoretischen Berechnungen von Lopez /24/ und Hirst /25/ übereinstimmen.

V.1.2 Streuintensitäten + magnetischer Wirkungsquerschnitt

Um über Streuintensitäten zu diskutieren, ist es nützlich, die gemessene statische Suszeptibilität χ_{St} auf die statische Curie-suszeptibilität χ_{Cur} , die für den Hund'schen Grundzustand des SE-Ions erwartet wird, zu beziehen. Dadurch wird ein Reduktionsfaktor definiert.

$$R = \frac{\chi_{St}}{\chi_{Cur}} \quad (V.1)$$

$$\chi_{St} = R \cdot \chi_{Cur} = R \cdot \frac{N \cdot p_{Cur}^2 \cdot \mu_B^2}{3k_B T} \quad (V.2)$$

Dieser Reduktionsfaktor wurde schon in Kapitel IV benutzt, als die statische Suszeptibilität $\chi(0,0)$ als Fitparameter für die Neutronenstreuenspektren mit den tatsächlich statisch gemessenen Werten verglichen wurden. Es hatte sich eine gute Übereinstimmung zwischen der makroskopischen und mikroskopischen Messung ergeben, wenn für die mikroskopische Messung der lokale 4f-Formfaktor auch für den hier aus technischen Gründen nicht ausmeßbaren Bereich $q < 0.3 \text{ \AA}^{-1}$ angesetzt wurde. Für $q > 0.3 \text{ \AA}^{-1}$ war die q-Abhängigkeit der Streuintensitäten mit einem 4f-Formfaktor /35/ konsistent (Fig. 33).

Der Reduktionsfaktor hat keine direkte physikalische Bedeutung, insbesondere ist er i.a. nicht mit der Besetzungszahl (bzw. mit $(\bar{n}(t) - (n-1))$ (vgl. I.2.2) gleichzusetzen. Ein direktes Maß für das zeitgemittelte magnetische Moment des Ions, d.h. für die Valenz, ist der magnetische Wirkungsquerschnitt.

Die magnetische Streulänge ist mit Gl. (II.39) gegeben durch

$$b_m^2 = \frac{d\sigma_m}{d\Omega} \cdot \frac{1}{F(q)} = \int d\hbar\omega \cdot \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{g_N \cdot r_e}{\mu_B} \right)^2 \cdot \frac{k_1}{k_0} \cdot N \cdot \chi'(0,0) \cdot \frac{\hbar\omega}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} \cdot P(\omega) \quad (V.3)$$

Ferner ist der magnetische Wirkungsquerschnitt definiert als

$$\bar{\sigma}_m \equiv 4\pi \cdot b_m^2 \quad (V.4)$$

Da die Integration über die Energie von $-\infty$ bis ∞ reichen sollte, ist der totale Wirkungsquerschnitt nie vollständig ausmeßbar. Wenn jedoch die Einfallenergie E groß gegen die Energiebreite und Energieaufspaltung des Hund'schen Grundzustandes ist und wenn E andererseits klein ist gegen die innere Anregungsenergie (Multipllett), so kann man den totalen Wirkungsquerschnitt im Prinzip mit genügender Genauigkeit messen. In diesem Fall kann man den Faktor k_1/k_0 gleich eins setzen.

Im folgenden sollen für eine quasielastische Linie zwei Fälle diskutiert werden.

(a) Curie Fall + Korringa-Verhalten ($\Gamma/2 \ll k_B T$)

Hier ist natürlich der Reduktionsfaktor eins. Da das Korringa-Verhalten $\Gamma/2 = \alpha k_B T$ mit $\alpha \ll 1$ angenommen wird, kann der Bose-Faktor $\hbar\omega/(1 - \exp(-\beta\hbar\omega))$ in erster Ordnung um $\hbar\omega = 0$ zu $k_B T$ entwickelt werden. Dann folgt mit (V.2), (V.3) und (V.4)

$$\bar{\sigma}_m = \frac{2}{3} \cdot \pi \cdot (g_N r_e)^2 \cdot N^2 \cdot p_{Cur}^2 \cdot R \cdot \int_{-\infty}^{E_0} d\hbar\omega P(\omega) \quad (V.5)$$

und da $\int_{-\infty}^{\infty} d\hbar\omega \cdot P(\omega) = 1$ (vgl. II.2)

$$\bar{\sigma}_m = 0.605 \cdot N^2 \cdot p_{Cur}^2 \cdot R$$

Das bedeutet: wenn (und nur wenn) für alle Temperaturen $\Gamma/2 \ll k_B T$, d.h., wenn der Korringafaktor α konstant und klein gegen eins ist, dann ist der Reduktionsfaktor direkt der Besetzungszahl der 4f-Schale proportional bzw. dem totalen magnetischen Wirkungsquerschnitt, d.h. R ist gleich

eins für ein normales System oder gibt direkt das Verhältnis zweier statisch gemischter Valenzen an.

(b) ZV-System ($\Gamma/2 = \text{const} > k_B T$, $T < T_{SF}$)

Für $k_B T < \Gamma/2$ ist die erste Ordnung der Entwicklung des Bose-Faktors keine gute Näherung. Daher muß man in diesem Fall auf den exakten Ausdruck für den totalen magnetischen Wirkungsquerschnitt zurückgreifen.

$$\bar{\sigma}_m = 0.605 \cdot N^2 \cdot p_{Cur}^2 \cdot R \cdot \int_{-\infty}^{E_0} d\hbar\omega \cdot \frac{\beta \hbar\omega}{1 - e^{-\beta \hbar\omega}} \cdot P(\omega) \quad (V.6)$$

Nun ist sofort einsichtig, daß der Reduktionsfaktor nicht direkt ein Maß für den totalen Wirkungsquerschnitt bzw. die Valenz sein kann; denn der Integrand ist nun nicht auf eins normiert wie in Gleichung (V.5).

In den vorliegenden Spektren ist die Grundbedingung für (V.6) $E_0 > \Gamma/2$ nicht erfüllt. Da der Integrand von der Einfallensenergie unabhängig ist, kann man diese Schwierigkeit umgehen. Unter Annahme einer genügend großen Einfallensenergie und der aus den Spektren gewonnenen Fitdaten kann man das Integral numerisch über die gesamte Spektralfunktion $P(\hbar\omega)$ berechnen. Allerdings ergibt sich dabei eine neue Schwierigkeit; das Integral divergiert nämlich logarithmisch. Da es jedoch physikalisch völlig unsinnig ist, in lokalisierten Zuständen Anregungen auszuführen, die größer sind als die kinetische Energie der Leitungselektronen (ca. 1.5 eV), scheint es völlig korrekt zu sein, die Spektralfunktion bei etwa 1.5 eV abzuschneiden.

Diese numerische Auswertung wurde für CePd_3 mit und ohne Berücksichtigung einer Kristallfelddaufspaltung von 9 meV (vgl. V.1.3) durchgeführt. Die Resultate sind in Tab. 1 zusammengefaßt. Für 100 K ergibt sich gute Übereinstimmung mit der aus der Gitterparametermessung bestimmten Besetzungszahl $\bar{n}(100) = 0.45$. Dagegen liegen die aus der Integration gewonnenen Werte bei 300 K etwas höher als aus den Gitterparametern abgeschätzt wurde.

V.1.3 Kristallfeldeffekte (CFE)

Die Valenzfluktuationen lassen sich verstehen als zeitliche Relaxation der Besetzungszahl n für die 4f-Schale /24/. Wenn J_n der zu n gehörige Drehimpuls ist, so müssen alle $2J_n+1$ Zeeman-Niveaus in erster Näherung ($kT_{SF} \gg \Delta E_{CF}$) die gleiche Linienbreite $k_B T_{SF_n}$ besitzen. Analog haben die $2J_{n-1}+1$ Niveaus zu $n-1$ eine i.a. andere Linienbreite $k_B T_{SF_{n-1}}$. Es ist aus den Spektren (Fig. 15, 18, 20, 22) ersichtlich, daß in den hier studierten ZV-Systemen Kristallfeldübergänge überhaupt nicht oder nur schwer innerhalb der breiten quasielastischen Energieverteilung zu erkennen sind. Weil aber die Aufspaltung in den vorliegenden Systemen gerade von der Größenordnung $k_B T_{SF}$ ist, scheint es sinnvoll, CFE doch wenigstens grob zu berücksichtigen. Dies zeigte besonders die Auswertung der YbCu_2Si_2 -Spektren, wo eine quasielastische und eine inelastische Linie einen besseren Fit brachten als nur eine quasielastische Linie (vgl. IV.4.1). Ein noch detaillierteres CF-Modell für YbCu_2Si_2 mit allen hier möglichen Übergängen schien nicht sinnvoll, da die schnelle Relaxation trotzdem dominierend ist.

Im Falle des kubischen CePd_3 kann man leicht das volle Kristallfeldschema berücksichtigen, da der Hund'sche Grundzustand des Ce^{3+} -Ions nur in ein Doublett (Γ_7) und ein Quartett (Γ_8) aufspaltet. Die Entartungen und g-Faktoren sind bekannt /36/, so daß sich die statische Suszeptibilität schreiben läßt als

$$\chi_{\text{St}} = \left(\frac{5}{21} + \frac{26}{21} \cdot e^{-\beta \Delta E_{CF}} + 2 \cdot \frac{16}{21} \cdot \frac{1 - e^{-\beta \Delta E_{CF}}}{\beta \Delta E_{CF}} \right) \cdot \frac{C_{\text{Ce}^{3+}}}{T} \cdot \frac{1}{1 + 2e^{-\beta \Delta E_{CF}}}$$

Ohne Berücksichtigung von CFE lagen die Intensitäten noch innerhalb des Meßfehlers, aber systematisch unter den erwarteten Werten. Berücksichtigt man dagegen dieses Modell für CePd_3 mit einer CF-Aufspaltung von 10 meV, so ergibt sich eine sehr gute Übereinstimmung mit der statischen Suszeptibilität. Die entsprechenden Linienbreiten sind etwas kleiner als ohne Berücksichtigung der CFE. (siehe Tab. 1)

T (K)	\bar{n} aus Gitter- parametern	r/2 (meV)	ohne CFE		r/2 (meV)	mit CFE	
			\bar{n} aus ICF-Modell	\bar{n} aus Integration		\bar{n} aus ICF-Modell	\bar{n} aus Integration
100	0.45	20	0.63	0.61	15	0.52	0.47
145	0.47	23	0.8	0.76	16	0.63	0.62
190	0.49	21	0.79	0.76	14.5	0.64	0.64
240	0.52	20	0.81	0.75	13	0.65	0.66

92

TABELLE 1

V.1.4 Die Neutronenstreudaten im Rahmen des VF-Modells

Das Valenzfluktuationsmodell /21/ verknüpft die statische Suszeptibilität mit der Valenz des SE-Ions. Als Parameter gehen in dieses Modell die Fluktuationstemperatur T_{SF} und die Separationsenergie $E_{exc} = E_n - E_{n-1}$ ein (vgl. I.2.3.1). Diese beiden Parameter wurden ursprünglich als temperaturunabhängig angenommen; diese Annahme ist sicher nur eine erste Näherung. Die hier geschilderten Experimente entsprechen nun einer direkten Messung des einen Parameters und seiner Temperaturabhängigkeit, nämlich $T_{SF}(T) = \Gamma(T)/2$. Mit Gleichung (I.3) und (V.1) folgt für den Reduktionsfaktor

$$R(T) = (\bar{n}(T) - (n-1)) \cdot \frac{T}{T+T_{SF}(T)} \quad (V.7)$$

oder mit $n = 1$ für Ce^{3+}

$$\bar{n}(T) = R \cdot \frac{T+T_{SF}(T)}{T} \quad (V.8)$$

Legt man die Linienbreiten, die mit Berücksichtigung des Kristallfeldes gefittet wurden, zugrunde, so ergeben sich für $\bar{n}(T)$ Werte, die mit denen aus dem totalen Wirkungsquerschnitt bestimmten Werten gut übereinstimmen (siehe Tab. 1). Das bedeutet für das Integral in (V.6):

$$\int d\hbar\omega \cdot \frac{\beta\hbar\omega}{1-e^{-\beta\hbar\omega}} \cdot P(\omega) \approx \frac{T+T_{SF}(T)}{T}$$

V.2 Ord nende ZV-Systeme - TmSe

TmSe unterscheidet sich durch zwei Tatsachen von den im ersten Teil diskutierten ZV-Systemen:

- (i) magnetische Ordnung unterhalb von 3.5 K
- (ii) beide mischende Zustände, Tm^{2+} und Tm^{3+} , haben ein lokales magnetisches Moment.

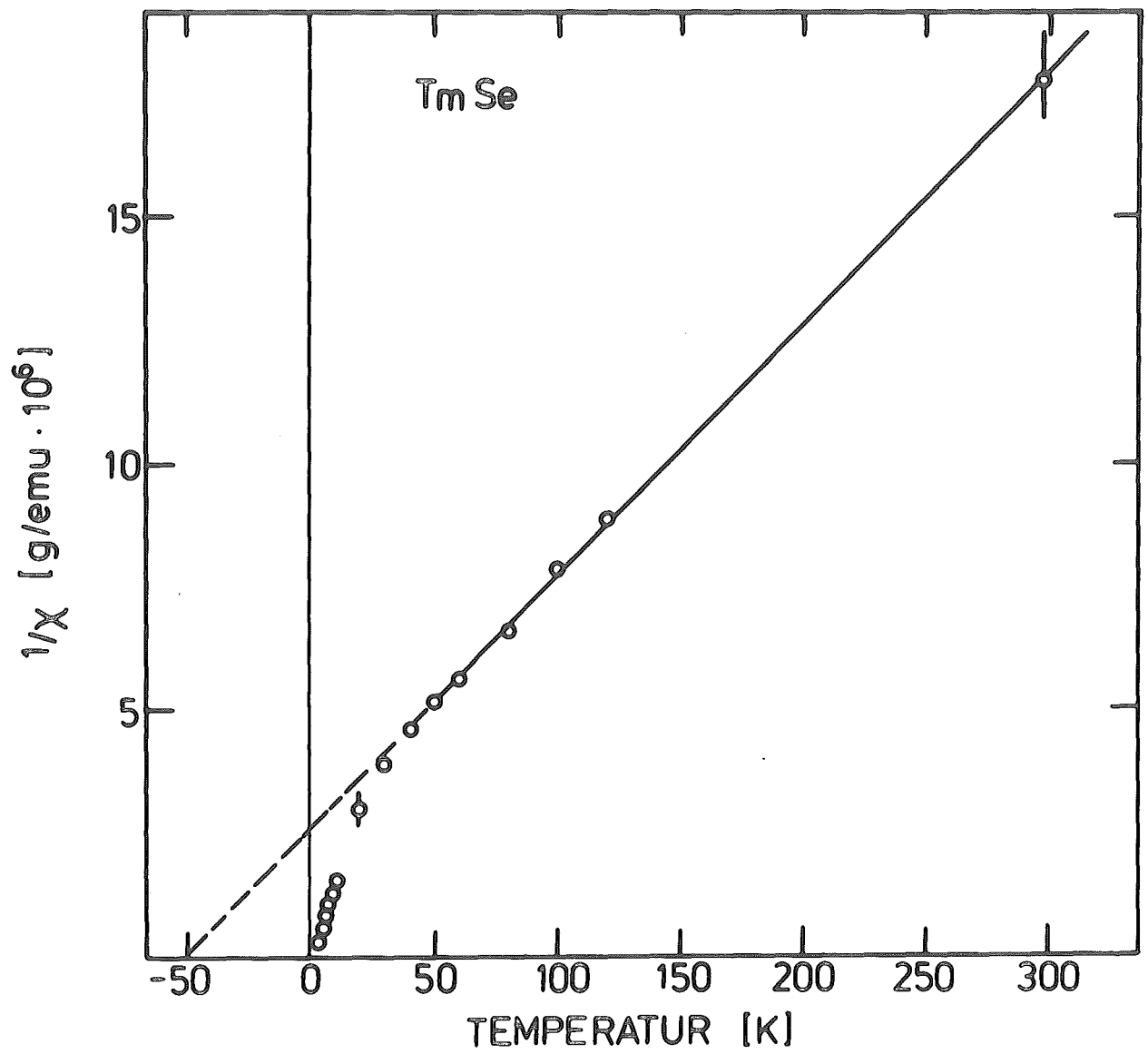
V.2.1. Hochttemperaturverhalten :

Im Temperaturintervall $120\text{K} < T < 300\text{K}$ kann nur eine Linie (quasi-elastisch) beobachtet werden, deren Linienbreite bei $T=120\text{K}$ $6\text{ meV} \approx 68\text{K}$ beträgt, und die nur sehr wenig mit steigender Temperatur zunimmt. Dieses Temperaturverhalten wurde auch bei den nichtordnenden zwischenvalenten Systemen, wie z.B. bei dem typisch zwischenvalenten CePd_3 , festgestellt. Vergleicht man die magnetischen Neutronenstreuintensitäten mit der statischen Suszeptibilität, so findet man bei TmSe nicht die einfache Übereinstimmung zwischen den beiden Meßgrößen wie bei den nichtordnenden ZV-Systemen (vgl. V.1.2). Dieser Effekt beruht wahrscheinlich auf dem Bestreben der Tm-Ionen, sich antiferromagnetisch zu ordnen. Dies führt im paramagnetischen Bereich zu Korrelationen zwischen den Spins, die sich in der statischen Suszeptibilität durch ein Curie-Weiss-Verhalten mit $\theta=50\text{K}$ widerspiegeln. Allerdings hat diese Curie-Weiss-Temperatur nicht dieselbe Größenordnung wie die Ordnungstemperatur. Dies mag an den in diesem Temperaturbereich vorhandenen zwischenvalenten (fluktuierenden) Eigenschaften der Tm-Ionen (breites quasielastisches Spektrum) liegen. Berücksichtigt man für den Vergleich von Streuintensität und statischer Suszeptibilität dieses Curie-Weiss-Verhalten mit $\theta=50\text{K}$ in Formel (V.2), d.h. vergleicht man die Streuintensität mit dem effektiven Moment (Steigung des Plots $1/\chi$ vs. T) , so ergibt sich wiederum direkte Übereinstimmung zwischen der makroskopischen Messung (statische Suszeptibilität) und der mikroskopischen Messung (Neutronenstreuung), vgl. Tabelle 2. Durch Interpolation erhält man aus dem Quadrat des effektiven magnetischen Momentes ein $\text{Tm}^{2+} : \text{Tm}^{3+}$ -Verhältnis von 1:1 .

V.2.2. Tieftemperaturverhalten :

V.2.2.1 Paramagnetischer Bereich :

Für Temperaturen, die thermischen Energien entsprechen, die kleiner sind als die Linienbreite im Hochttemperaturbereich (ca. 6meV) sind zwei Linien sichtbar. Die quasielastische Linie hat etwa die Breite $k_B T$, d.h. sie fällt linear mit fallender Temperatur. Die zweite Linie ist inelastischer Natur und war für Temperaturen $T \leq 15\text{K}$ wegen des Bose-Faktors nicht mehr mit kalten Neu-



FIGUR 34

Temperaturabhängigkeit der statischen Suszeptibilität
von TmSe.

		Paramagn. Bereich		Antiferromagn. Bereich
		$T > 100K$	$30K > T > 4K$	$T > 3.5K$
Neutronen	TOF	$6.3\mu_B$	$3.2\mu_B$	$2.8 \mu_B$
	Diffraktometrie			$(2.3 \ 0.6)\mu_B$ $1.7 \mu_B \ /40/$
statische Suszeptibilität		$6.3\mu_B$	$3.35\mu_B$	
Magnetisierung				$2.0 \mu_B \ /39/$
spezifische Wärme				$2.8 \mu_B \ /38/$
Tm^{2+}		$4.54\mu_B$		$4.0 \mu_B$
Tm^{3+}		$7.57\mu_B$		$7.0 \mu_B$

TABELLE 2

tronen meßbar (vgl. Kapitel II.7) . Direkt oberhalb der Ordnungstemperatur ist die magnetische Streuintensität in direktem Einklang mit dem aus der statischen Suszeptibilität erwarteten Wert. (Die Suszeptibilität zeigt in diesem Temperaturbereich nahezu Curie-Verhalten (Fig. 34).) Das effektive magnetische Moment von ca. $3.3\mu_B$ entspricht etwa einer 50 prozentigen Konzentration der Tm^{2+} -Ionen ($p_{eff}^2(TmSe) / p_{eff}^2(Tm^{2+}) = 0.5$). Hierbei wurde vorausgesetzt, daß die Tm^{3+} -Ionen bei tiefen Temperaturen keinen Beitrag zur quasielastischen Streuung liefern. Dies ist einsichtig, wenn man annimmt, daß der Tm^{3+} -Zustand als Folge des Kristallfeldes aufgespalten ist und ähnlich wie beim $TmSb$ /41/ das Grundniveau ein unmagnetisches Singulett ist, das keine quasielastische Streuung hervorruft. In diesem Bild läßt sich die inelastische Linie als Kristallfeldübergang des Tm^{3+} -Ions von einem angeregten Zustand in den Singulett-Grundzustand interpretieren.

V.2.2.2 Antiferromagnetischer Bereich :

Interessant ist ferner der Vergleich von auf verschiedenen Wegen bestimmten effektiven Momenten im antiferromagnetischen Bereich. Die einzelnen Daten sind in Tabelle 2 aufgeführt. Es ergibt sich im Mittel ein Wert von ca. $2\mu_B$; dies ist wiederum die Hälfte des Tm^{2+} -Wertes.

V.2.3 Zusammenfassendes Bild für $TmSe$:

Für hohe Temperaturen scheint eine inkohärente Mischung beider Ionentypen vorzuliegen. Obwohl die Linienbreite kleiner als die thermische Energie ist, scheint ihre anomale temperatur-unabhängige Größe auf einen schnellen, nicht thermisch getriebenen Relaxationsprozeß hinzudeuten. Bei tiefen Temperaturen ($T < 70K$) geht diese Eigenschaft verloren. Mit fallender Temperatur scheinen beide Ionentypen auf ihren Gitterplätzen mehr und mehr einzufrieren, d.h. entsprechend der schmaler werdenden quasielastischen Linie relaxieren die Spins langsamer bis schließlich unterhalb von 3.5K die Tm^{2+} -Ionen eine antiferromagnetische Ordnungsstruktur einnehmen.

- /19/ I.R.Harris, G.V.Raynor ; J.of Less Common Metals 9,263 (1965)
- /20/ D.Plümacher Staatsexamensarbeit am II.Phys.Institut
der Universität Köln (1977)
- /21/ B.Sales, D.Wohlleben ; Phys.Rev.Lett. 35,1240 (1975)
- /22/ J.N.Chazalviel, M.Campagna, G.K.Wertheim, P.Schmidt ;
Solid State Commun. 19,725 (1976)
- /23/ G.E.T.Gonçalves da Silva, L.M.Falicov ; Solid State
Commun. 17,1521 (1975)
- /24/ A.Lopez, C.Balseiro ; Phys. Rev. B 17,99 (1978)
- /25/ L.L.Hirst ; to be published
- /26/ P.W.Anderson ; Phys. Rev. 124,41 (1961)
- /27/ R.Scherm ; Ann. Phys. 7,349 (1972)
- /28/ W.Marshall, S.W.Lovesey ; Theory of Thermal Neutron
Scattering, Clarendon Press, Oxford (1971)
- /29/ R.M.White ; Quantum Theory of Magnetism, Mc Graw Hill,
New York (1970)
- /30/ L.Köster ; in Springer Tracts of Modern Physics (1977)
- /31/ E.Bucher, J.P.Maita, G.W.Hull, R.C.Fulton, A.S.Cooper
Phys.Rev. B 11,440 (1975)
- /32/ H.P.Leppin ; private communication
- /33/ W.C.M.Mattens, R.A.Elenbaas, F.R.de Boer ; Commun. of
Physics 2,147 (1977)
- /34/ A.Arrott ; in Magnetism IIb, Ed. H.Suhl, Academic Press
(1966)
- /35/ M.Blume, A.J.Freeman, R.E.Watson ; J.of Chem Phys. 37,
1245 (1962)
- /36/ R.J.Birgenau ; J.Phys.Chem.Solids 33,59 (1972)
- /37/ H.R.Ott, B.Batlogg, E.Kaldis, P.Wachter ; to be published
- /38/ F.Holtzberg, J.C.Lasjaunias, J.M.Mignot, A.Ravex, M.Vandorpe ;
in Valence Instabilities and Related Narrow-Band Phenomena,
Ed. R.D.Parks, Plenum Press, New York (1977) S.487
- /39/ G.Chouteau, F.Holtzberg, J.M.Mignot, O.Peña, R.Tournier ;
siehe Ref./38/, S.483
- /40/ H.Bjerrum Møller, S.M.Shapiro, R.J.Birgenau ; Phys.Rev.Lett.
39,1021 (1977)
- /41/ R.J.Birgenau, E.Bucher, L.Pasell, K.C.Turberfield
Phys. Rev. B 4,718 (1971)

